



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

*Modificación en superficie de una membrana de polietersulfona con
semiconductores para su aplicación en fotocatalisis con luz solar simulada*

T E S I S:

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A:

I.Q. VICTORIA ABRIL HERNÁNDEZ MORALES

TUTOR PRINCIPAL:

Dr. Juan Carlos Durán Álvarez
Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, UNAM

COMITÉ TUTOR:

Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva
Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, UNAM

Dr. Francisco José Torner Morales
UNAM-FES IZTACALA

Ciudad Universitaria, Cd.Mex., octubre de 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Índice General

Resumen	15
Abstract	16
1. Capítulo primero: Introducción	19
2. Capítulo segundo: Antecedentes	20
2.1. Crisis del agua	20
2.2. Filtración con membranas	21
2.3. Mecanismos de rechazo	24
• Exclusión por tamaño o impedimento estérico	24
• Carga superficial/Interacciones electrostáticas	25
• Adsorción	26
• Ensuciamiento de la membrana	29
2.4. Línea de rechazo del proceso de filtración	31
2.5. Contaminantes de interés emergente en el agua.....	33
2.6. Procesos de oxidación avanzada (POA)	34
• Fotocatálisis heterogénea	35
• Modificación de semiconductores	38
2.7. Proceso de filtración-fotocatálisis.....	40
• Modificación de la membrana PES con TiO ₂ para fotocátalisis	41
3. Capítulo tercero	45
3.1. Hipótesis.....	45
3.2. Objetivos	45
• General	45
• Particulares.....	45
3.3. Alcances	45
4. Capítulo cuarto: Metodología.....	46
4.1. Síntesis de los semiconductores	46
• TiO ₂ Sol-gel	46
• Ag ₂ O/TiO ₂	46
4.2. Modificación superficial de la membrana PES con semiconductores	47

4.3. Caracterizaciones	48
• Espectroscopia Raman	48
• Adsorción física de nitrógeno	48
• Ángulo de contacto	49
• Espectroscopía UV-Vis.....	49
• Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	50
• Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	50
• Análisis termogravimétricos (TGA)	50
• Efecto de la irradiación de luz UV-A a membranas	51
• Dispersión de luz dinámica (DLS).....	51
4.4. Pruebas de fotocatalisis y filtración	52
• Degradación de azul de metileno	52
• Evaluación de la filtración de agua destilada con las membranas (Flux)	53
• Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)	53
• Evaluación de la filtración de una disolución de albúmina de suero bovino (BSA) con las membranas (Flux).....	54
5. Capítulo quinto: Resultados y discusión.	55
5.1. Resultados de la caracterización de TiO₂ P25, TiO₂ sol-gel y membrana PES. ..	55
• Espectroscopia Raman	55
• Ángulo de contacto	57
• Adsorción física de nitrógeno	57
• Microscopía electrónica de barrido.....	58
• Espectroscopia UV-Vis.....	59
5.2. Resultados del efecto de la concentración de las suspensiones de TiO₂ sobre las membranas modificadas	59
• Espectroscopia Raman	60
• Ángulo de contacto	62
• Adsorción física de nitrógeno	63
• Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	64
• Microscopía electrónica de barrido.....	65
• Análisis termogravimétricos (TGA)	67

•	Efecto de la irradiación con luz UV-A a las membranas	68
•	Pruebas de actividad fotocatalítica de las membranas modificadas en superficie con nanopartículas de TiO ₂	70
•	Ciclos de reuso	71
•	Capacidad de filtración de las membranas modificadas superficialmente con TiO ₂	73
•	Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).....	74
5.3. Optimización de las condiciones de ensamblaje de nanopartículas de TiO₂ P25 en la superficie de la membrana de polietersulfona.		76
•	Espectroscopía Raman	77
•	Ángulo de contacto	78
•	Adsorción física de nitrógeno	79
•	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	80
•	Microscopia electrónica de barrido.....	81
	Membranas modificadas con una suspensión de TiO ₂ a un pH = 1.....	82
	Membranas modificadas con una suspensión de TiO ₂ a un pH = 3.....	83
	Membranas modificadas con una suspensión de TiO ₂ a un pH = 5.....	84
	Membranas modificadas con una suspensión de TiO ₂ a un pH = 7.....	86
•	Dispersión de luz dinámica.....	87
•	Análisis termogravimétricos (TGA)	88
•	Degradación de azul de metileno (Lámpara: UV-A/Visible)	89
•	Proceso de filtración (Flux)	92
•	Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)	94
•	Proceso de filtración (Flux) con suero de albúmina bovina (BSA).....	95
5.4. Membrana modificada con el compuesto Ag₂O/TiO₂		96
•	Espectroscopía Raman	97
•	Adsorción física de nitrógeno	98
•	Espectroscopia UV-Vis.....	99
•	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	99
•	Degradación fotocatalítica de azul de metileno (Lámpara: UV-A/Visible).....	100
•	Dispersión de luz dinámica.....	101

•	Proceso de filtración	102
•	Proceso de filtración con albúmina de suero bovino (BSA).....	103
•	Degradación fotocatalítica de azul de metileno en varios ciclos consecutivos de reacción (Lámpara: UV-A/Visible).....	104
6.	Capítulo Sexto: Conclusiones.....	106
	6.1. Perspectivas	107
7.	Capítulo séptimo: Referencias.....	108
8.	Capítulo octavo: Anexos	117

Índice de figuras

Figura 2.1. Sistema de flujo cruzado de filtración con membranas. Imagen modificada de Graff, 2012.	21
Figura 2.2. Retención de tamaño de partícula para las membranas.	24
Figura 2.3. Ángulo de contacto aparente definido para mediciones mediante técnicas ópticas.	27
Figura 2.4. Representación del nivel de ensuciamiento de la membrana: a) bloqueo completo, b) bloqueo estándar, c) bloqueo intermedio y d) capa de ensuciamiento. Imagen modificada de Das, 2019.	28
Figura 2.5. Esquema cualitativo de la separación de bandas en materiales conductores, semiconductores y aislantes	35
Figura 2.6. Proceso de formación del par hueco-electrón en un semiconductor cristalino irradiado.....	37
Figura 2.7. Esquema de una heteroestructura $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	40
Figura 2.8. Mecanismo del auto ensamblaje de las nanopartículas de TiO_2 : (I) coordinación con el grupo sulfona y el enlace éter hacia el Ti^{4+} ; (II) enlaces de hidrógeno entre el grupo sulfona y el enlace éter con el grupo hidroxilo superficial del TiO_2 (modificada de Luo, 2005).	42
Figura 4.1. Esquema del sistema de filtración donde se evalúa el daño a las membranas debido a la producción de radicales hidroxilo.	51
Figura 4.2. Esquema de sistema de reacción.	52
Figura 4.3. Esquema del sistema de filtración con membranas.....	53
Figura 5.1 Espectro Raman del material TiO_2 P25.	55
Figura 5.2. Espectro Raman del material TiO_2 sol-gel	56
Figura 5.3. Espectro Raman de la membrana de polietersulfona (PES).....	57
Figura 5.4. Micrografía SEM de la membrana PES sin modificación, a) lado superior y b) lado inferior. La magnificación de ambas imágenes fue 10.00 K X.	58
Figura 5.5. Espectros Raman de la membrana PES y las membranas modificadas M1 sol-gel (2.5 g/L), M2 sol-gel (5 g/L), M3 P25 (2.5 g/L) y M4 P25 (5 g/L)	60
Figura 5.6. a) Mapeo Raman de la membrana M4 P25 y b) espectro Raman de uno de los puntos amarillos.....	61

Figura 5.7. Mapeo Raman de la membrana M2 sol-gel (a) y espectro Raman de uno de los puntos amarillos (b).....	62
Figura 5.8. Micrografías SEM de las membranas M3 P25 y M4 P25, a) lado superior de la membrana M3 P25, b) lado inferior de la membrana M3 P25, c) lado superior de la membrana M4 P25 y d) lado inferior de la membrana M4 P25.....	65
Figura 5.9. Micrografías SEM de a) lado superior de la membrana M1 sol-gel, b) lado inferior de la membrana M1 sol-gel, c) lado superior de la membrana M2 sol-gel y d) lado inferior de la membrana M2 sol-gel.	66
Figura 5.10. Curvas del análisis termogravimétrico de las membranas modificadas con a) TiO ₂ P25 y b) TiO ₂ sol-gel.	67
Figura 5.11. Micrografía SEM de la membrana PES prístina bajo irradiación de luz UV por 5 días, a) lado superior y b) lado inferior.	68
Figura 5.12. Micrografía SEM de la membrana M4 P25 bajo irradiación de luz UV (365 nm) por 5 días, a) lado superior y b) lado inferior.	69
Figura 5.13. Pruebas fotocatalíticas de degradación de azul de metileno al comparar la membrana PES prístina, el proceso de fotólisis y las membranas modificadas en superficie. Gráfico a) degradación de azul de metileno y b) Cinéticas de degradación ajustadas a un modelo de reacción de pseudo primer orden.	71
Figura 5.14. . Degradación de azul de metileno durante cuatro ciclos consecutivos de reacción empleando a la membrana M3 P25. Gráfico a) muestra las cinéticas de degradación, mientras que b) representa el ajuste a un modelo cinético de primer orden	72
Figura 5.15. Degradación de azul de metileno después de cuatro ciclos consecutivos de reacción empleando a la membrana M4 P25. Gráfico a) muestra las cinéticas de degradación, mientras que b) representa el ajuste a un modelo cinético de primer orden.....	73
Figura 5.16. Pruebas de filtración con agua destilada empleando la membrana prístina, y las membranas M3 P25 y M4 P25.	74
Figura 5.17. Micrografía SEM de la membrana M3 P25 posterior a 4 ciclos de reacción, a) lado superior y b) lado inferior; micrografía SEM de la membrana M4 P25 posterior a 4 ciclos de reacción, c) lado superior y b) lado inferior.....	75

Figura 5.18. a) Espectro Raman de las membranas inmersas por una hora con suspensiones de TiO ₂ P25 a pH=7,pH=5,pH=3 y pH=1, b) mapeo raman de la membrana modificada por una hora con una suspensión a pH=5.	77
Figura 5.19. Micrografía SEM de la membrana en inmersión por 5 minutos con la suspensión de TiO ₂ P25 , a) lado superior y b) lado inferior.....	82
Figura 5.20. Micrografía SEM de la membrana en inmersión 1 hora con la suspensión de TiO ₂ P25, a) lado superior y b) lado inferior.	82
Figura 5.21. Membrana en inmersión 3 horas con la suspensión de TiO ₂ P25 a) lado superior y b) lado inferior.	82
Figura 5.22. Micrografía SEM de la membrana en inmersión 5 minutos con la suspensión de TiO ₂ P25 a) lado superior y b) lado inferior.....	83
Figura 5.23. Micrografía SEM de la membrana en inmersión 1 hora con la suspensión de TiO ₂ P25 a) lado superior y b) lado inferior.....	83
Figura 5.24. Micrografía SEM de la membrana en inmersión 3 horas con la suspensión de TiO ₂ P25 a) lado superior y b) lado inferior.....	84
Figura 5.25. Micrografía SEM de la membrana en inmersión 5 minutos con la suspensión de TiO ₂ P25 a) lado superior y b) lado inferior.	84
Figura 5.26. Micrografía SEM de la membrana en inmersión 1 hora con la suspensión de TiO ₂ P25 a) lado superior y b) lado inferior.	85
Figura 5.27. Micrografía SEM de la membrana en inmersión 3 horas con la suspensión de TiO ₂ P25 a) lado superior y b) lado inferior.	85
Figura 5.28. Micrografía SEM de la membrana en inmersión 5 minutos con la suspensión de TiO ₂ P25 a) lado superior y b) lado inferior.....	86
Figura 5.29. Micrografía SEM de la membrana en inmersión 1 hora con la suspensión de TiO ₂ P25 a) lado superior y b) lado inferior.....	86
Figura 5.30. Micrografía SEM de la membrana en inmersión 3 horas con la suspensión de TiO ₂ P25 a) lado superior y b) lado inferior.....	86
Figura 5.31. Curvas del análisis termogravimétrico de la membrana PES prístina y de las membranas modificadas por una hora con la suspensión de TiO ₂	89

Figura 5.32. a) Fotólisis y remoción de azul de metileno empleando a la membrana PES y membranas modificadas con una suspensión a pH 1; b) fotólisis y degradación de azul de metileno con la membrana PES y membranas modificadas con una suspensión a pH 3	91
Figura 5.33. a) Fotólisis y remoción de azul de metileno empleando a la membrana PES y membranas modificadas con una suspensión a pH 5; b) fotólisis y degradación de azul de metileno con la membrana PES y membranas modificadas con una suspensión a pH 7	92
Figura 5.34. Flux de las pruebas de filtración empleando agua destilada con la membrana prístina y membranas modificadas por una hora de inmersión en la suspensión de TiO ₂ P25 a pH=1,pH=5 y pH=7	94
Figura 5.35. Micrografía SEM de la membrana modificada por 1 hora con una suspensión de TiO ₂ a pH 5, posterior a 4 ciclos de reacción, a) lado superior y b) lado inferior	95
Figura 5.36 Flux BSA de las membranas PES prístina y las membranas modificadas por una hora de inmersión a pH 1, 5 y 7, empleadas en la filtración de albúmina de suero bovino.	96
Figura 5.37. Espectros raman de la membrana PES prístina y la membrana modificada con el composito Ag ₂ O/TiO ₂ , analizada en diferentes puntos.	98
Figura 5.38. Micrografía SEM de la membrana PES modificada con la heteroestructura Ag ₂ O/TiO ₂ P25 a) lado superior y b) lado inferior.....	99
Figura 5.39. Gráfica de degradación fotolítica y fotocatalítica de azul de metileno empleando la membrana de PES sin modificar y las membranas modificadas a diferentes valores de pH con un tiempo de inmersión de la membrana de 5 minutos.	101
Figura 5.40. Flux de la membrana de PES prístina y la membrana modificada con nanopartículas del composito Ag ₂ O/TiO ₂	103
Figura 5.41. Flux empleando la membrana prístina y la membrana modificada con el composito Ag ₂ O/TiO ₂ a pH 3 en la filtración de albúmina de suero bovino.	104
Figura 5.42. Ciclos de reacción de la degradación de azul de metileno, empleando la membrana PES prístina, la membrana modificada por una hora a pH=5 y la membrana modificada con el composito Ag ₂ O/TiO ₂	105
Figura 8.1. Espectro de radiación de la lámpara (luz UV-A/visible) empleada en las reacciones de fotocatalisis.	117

Figura 8.2. Cinéticas de degradación ajustadas a pseudo primer orden de las membranas modificadas con TiO ₂ P25, a) variación de tiempo de inmersión con suspensiones a pH=1, b)) variación de tiempo de inmersión con suspensiones a pH=3.	117
Figura 8.3. Cinéticas de degradación ajustadas a pseudo primer orden de las membranas modificadas con TiO ₂ P25, a) variación de tiempo de inmersión con suspensiones a pH=5, b)) variación de tiempo de inmersión con suspensiones a pH=5.	118
Figura 8.4. Espectros de absorbancia de a) degradación fotolítica de la molécula azul de metileno y b) degradación con la membrana PES prístina e irradiación (referencia) de la molécula azul de metileno.	118
Figura 8.5. Espectros de absorbancia de a) degradación fotocatalítica empleando la membrana modificada con una suspensión de TiO ₂ P25 a pH=5 de la molécula azul de metileno y b) degradación de la molécula azul de metileno empleando la membrana modificada con la heteroestructura Ag ₂ O/TiO ₂ a pH=3.	119

Índice de Tablas

Tabla 2.1. Propiedades típicas de membranas de filtración	22
Tabla 5.1. Valores del área superficial para los materiales TiO ₂ P25, TiO ₂ sol-gel y la membrana PES.	58
Tabla 5.2. Valores de brecha prohibida de los semiconductores basados en TiO ₂	59
Tabla 5.3. Ángulo de contacto (°) de la membrana PES, M1 sol-gel(2.5 g/L), M2 sol-gel (5 g/L), M3 P25 (2.5 g/L) y M4 P25 (5 g/L).	63
Tabla 5.4. Área superficial de las membranas modificadas en superficie.....	64
Tabla 5.5 . Concentración de Ti (% en peso) en el lado superior de las membranas modificadas superficialmente con TiO ₂ P25 y TiO ₂ sol-gel.....	64
Tabla 5.6. Ángulo de contacto de las membranas modificadas a diferente pH de la suspensión de TiO ₂ y diferentes tiempos de contacto con la membrana.	79
Tabla 5.7. Área superficial específica de las membranas modificadas a diferentes tiempos de inmersión y valores de pH.	80
Tabla 5.8. Contenido de Ti (% en peso) en el lado superior e inferior de las membranas modificadas en superficie empleando diferentes valores de pH y tiempos de inmersión	81
Tabla 5.9. Tamaño de partícula de TiO ₂ P25 en las suspensiones a diferentes pH.....	88
Tabla 5.10. Área superficial del composito Ag ₂ O/TiO ₂ , la membrana PES prístina y la membrana modificada con el composito.	99
Tabla 5.11. Tamaño de partícula del composito Ag ₂ O/TiO ₂ en las suspensiones a diferentes pH.	102

Agradecimientos

A la UNAM por ser mi casa de estudios y por darme ese lugar en donde pude cumplir un sueño más.

Al posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por permitirme desarrollar el proyecto elegido y brindarme una beca PAEP para la realización de mi estancia académica en Leipzig, Alemania.

A CONACyT y SENER por otorgarme la beca con CVU 900694.

Al Dr. Juan Carlos Durán Álvarez por apoyarme en la realización de un nuevo proyecto, el cual tuvo muchos retos pero siempre me animo a continuar y me aconsejó sobre como seguir.

A los miembros de mi comité por su apoyo durante la experimentación de mi proyecto y su ayuda para finalizar mi tesis.

A los miembros de mi jurado por tomarse el tiempo de leer mi tesis, por hacerme preguntas que me hicieron entender más el tema de mi tesis y hacer que me preguntará cosas nuevas logrando mejorar mi trabajo.

Al laboratorio universitario de caracterización espectroscópica (LUCE) por el préstamo de los equipos para realizar caracterizaciones mediante los equipos Raman Witec, espectrómetro UV-Vis y espectroscopía infrarroja (ATR).

A la Técnico Selene Rubí Islas Sánchez por su ayuda en caracterizar mis muestras mediante espectroscopía UV-Vis, espectroscopía infrarroja y espectroscopía Raman. Además agradezco su apoyo y recomendaciones que me fueron brindadas en la realización de mi proyecto de maestría.

Al laboratorio universitario de nanotecnología ambiental (LUNA) por apoyarme en el préstamo de los equipos para la caracterización de mis muestras mediante el uso de equipos de para determinación de propiedades texturales por fisisorción de nitrógeno (BET) y determinación de potencial zeta y tamaño de partícula (Zetasizer).

A la Técnico Viridiana Maturano Rojas por su apoyo en la caracterización de mis muestras mediante las técnicas de fisisorción de nitrógeno para la evaluación del área superficial

(BET), medición de tamaño de partícula y potencial zeta mediante el uso del equipo Zetasizer, además de sus consejos durante toda la realización de mi tesis.

Al Instituto Leibniz de modificación superficial (IOM) en Leipzig, Alemania. Por brindarme los equipos y material necesario para realizar mi estancia corta de investigación que apoya a mi trabajo de tesis. Así mismo agradezco a los trabajadores del instituto por compartir su conocimiento y amistad conmigo.

A la Dr. Kristina Fischer, por la colaboración y amistad que se formó durante mi estancia corta de investigación. Agradezco el tiempo brindado, los consejos otorgados y dar siempre una opinión acertada a mis preguntas. La paciencia y tranquilidad que veía en ti es una virtud que ahora es un ejemplo en mi vida.

A Leni, por las historias que me contabas, por intentar conocerme un poco más y siempre conseguir cosas para mí. Me hiciste sentir en casa y siempre tenía con quien platicar en un lugar donde a veces no tenía con quién.

A Mario por las risas y momentos divertidos así como las pláticas de reflexión sobre la vida y nuestro futuro. Porque siempre tienes una manera diferente de ver las cosas y poder transmitirlo a los demás.

A Caro por imaginarme tu risa en todos lados aunque no estuvieras, por las pláticas en el laboratorio, por los chismes que nos contábamos y por acompañarnos y apoyarnos al realizar experimentación.

A Daniel por qué siempre me escuchabas, nunca dudaste en apoyarme en lo que necesitaré en el laboratorio, así como los buenos consejos sobre la vida.

A Josan por qué me ayudas a trabajar mi paciencia al ser impuntual, pero siempre estabas dispuesto a trabajar y a intentar cosas nuevas, gracias por apoyarme cuando ya no te correspondía y por escucharme.

A Mau que siempre tenía formas de crear una plática y una discusión pero se volvían interesantes y me sacaba una sonrisa. También gracias por confiar en mí y por escucharme y darme tu opinión cuando lo necesité.

A todos mis compañeros del LUNA gracias porque siempre fueron un buen grupo de trabajo y solidarios, compartíamos momentos felices y siempre intentamos ayudarnos.

A Eunice por qué eres mi amiga incondicional desde la licenciatura, creo que nuestra amistad evolucionó mucho durante los años que duró mi maestría y nunca has dejado de estar ahí para mí. Eres una excelente persona y tus palabras siempre estaban presentes en situaciones difíciles, así como tus frases divertidas en los momentos exactos y aprendizajes que nos hicieron crecer como personas a ambas.

A Williams, aunque no estabas en la misma maestría que yo siempre te consideraré mi compañero de maestría, vivimos cosas diferentes que nos hicieron sentir cosas similares. Gracias por acompañarme a comer cuando necesitaba compañía y escuchar sobre mis clases, experimentación, aconsejarme y siempre darme ánimos y alentarme a seguir.

A David por querer siempre platicar conmigo y saludarme efusivamente, por tus buenos consejos que con el tiempo me ayudaron en momentos difíciles por tu compañía mientras disfrutábamos de la comida, así como por compartir tu experiencia conmigo siempre que tenía una duda y escuchar como iba mi experimentación y estar atento a mi avance.

A Diana por tus comentarios directos que con el tiempo aprendí a interpretar, por permitir que nuestra amistad creciera y pudiéramos compartir sobre la vida. Agradezco mucho el tiempo que dedicaste a apoyarme con mi tesis, buscando siempre lo mejor para mí. También siempre tengo en mi mente tus ejemplos y experiencias que me sirvieron para orientarme y madurar en la vida. Por último por qué aprendí a reír de otra forma y nunca faltaron los abrazos.

A Melissa, me apoyaste de mil y un formas, desde tomar un café y comer dulces y postres hasta compartir equipos y experimentos en el laboratorio conmigo. Recuerdo esos días donde caminaba hacia el IF para encontrarme contigo y me emocionaba poder platicar contigo sobre mis experimentos y también sobre la vida. Eres una gran amiga y tu forma de ver la vida me ayudo a encontrar sentido en muchas cosas que a veces no comprendía.

A Bigotes por qué fuiste un compañero que llegó a mi vida cuando lo necesitaba, me acompañaste y acompañaste a mi familia en momentos difíciles y sacabas siempre sonrisas. Por ser mi compañero en todo momento y forzarme a levantarme todos los días por qué tenías que salir a pasear.

A todas las personas que me apoyaron en el último semestre de mi maestría, por qué me veían estresada pero siempre intentaban animarme, por qué compartieron un espacio en mi hogar y me ayudaron a terminar mi tesis, de corazón se los agradezco.

A mis padres por todo su apoyo durante la realización de mi maestría y por creer en mí siempre. A veces no entendía sus altas expectativas, pero ahora comprendo que es porque ustedes ven en mí cosas que a veces a mí me falta verlas. Gracias por ser un ejemplo de que con esfuerzo se puede lograr lo que uno quiera y que aún ante la adversidad se pueden disfrutar muchos momentos.

A Erick por estar para mí las 24 horas a pesar de la distancia que llegó a haber entre nosotros, por todas las aventuras que pasamos y seguimos viviendo. Gracias por ser mi compañero de vida y acompañarme desde que quise entrar a la maestría y tenía que estudiar mucho, hasta ese momento donde tenías que leer la tesis para darme tu opinión. Eres un gran ejemplo para mí y siempre me enseñaste a tomarme las cosas con calma y sonreír en momentos donde no sabía hacerlo; gracias por el apoyo a mi familia cuando más lo necesitamos y por el apoyo a mí cuando sentía que ya no podía y ayudarme a darme cuenta de que podía lograrlo.

“Todos quieren cambiar el mundo.
Pero nadie piensa en cambiarse a
sí mismo”

Tolstoi

Con el paso del tiempo me fui llenando de conocimientos y me permití maravillarme con la ciencia que nunca imaginé que me interesaría cuando iniciaba mi carrera profesional. Al final concluyo que lo que más aprendí fue a valorar a mi familia, a mi compañero de vida, a mis amigos y a mí misma. Así que dedico esta tesis a 3 personas Charo, Toño y Erick, ya que durante más de dos años me enseñaron que la vida te pone piedras en el camino y que hay días que parece que no se pueden pasar, pero con paciencia y amor todo se logra. Nos tocó vivir una época diferente juntos y supimos sobrellevarla y ahora es un recuerdo lejano, pero con seguridad puedo decir que sin esos días y sin ustedes no habría logrado concluir este trabajo.

Resumen El uso de tecnologías acopladas para el tratamiento de agua, tal como los procesos de filtración con membrana acoplada a fotocatalisis heterogénea, representan una nueva línea de investigación que busca atacar la problemática de degradar contaminantes en aguas dulces y residuales. En las tres últimas décadas, diversos trabajos se han enfocado en la remoción de contaminantes a través de sistemas de membranas; sin embargo, el ensuciamiento y deterioro de estas barreras produce un alza de los costos, junto con la implementación de sistemas de remoción de los contaminantes concentrados en la línea de rechazo. Entre las tecnologías que pueden degradar y eliminar contaminantes altamente recalcitrantes, encontramos a la fotocatalisis, donde el uso de semiconductores en polvo ha tenido resultados prometedores en el tratamiento de aguas; sin embargo se les debe acoplar un sistema de recuperación del fotocatalizador, siendo el más común la filtración con membranas. Debido a esto, utilizar semiconductores inmovilizados en las membranas para realizar fotocatalisis es una alternativa que hace frente a las limitantes de ambos procesos. Es por lo anterior que el presente trabajo propone modificar una membrana de polietersulfona (PES) con nanopartículas de semiconductores. Los semiconductores empleados para la modificación superficial de la membrana fueron el TiO_2 , comercial (Degussa P25) y el sintetizado por la técnica de sol-gel, así como la heteroestructura $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$. La modificación superficial de las membranas se realizó mediante la inmersión de éstas en una suspensión del semiconductor en agua; el proceso fue asistido por ultrasonido. La optimización del proceso de síntesis se realizó al variar parámetros clave del proceso modificación superficial, tales como a) la concentración del semiconductor en la suspensión; b) la fuente de ultrasonido; c) el pH de la suspensión; y, d) el tiempo de inmersión. Las modificaciones superficiales de la membrana se evaluaron mediante la medición del ángulo de contacto, el potencial Z y el área superficial (BET). Otras caracterizaciones, como espectrometría Raman, microscopia electrónica de barrido (SEM), fotoespectroscopía de rayos X (XPS) y análisis termogravimétrico (TGA) fueron realizadas para demostrar el depósito de las nanopartículas de semiconductores sobre la membrana. La actividad fotocatalítica de las membranas modificadas se evaluó mediante la degradación de la molécula modelo azul de metileno, bajo irradiación con luz UV-A/visible, adicionalmente se evaluó la capacidad de filtración de la membrana posterior a la modificación superficial. Se encontró que modificar a la membrana con suspensiones de 1 g/L de TiO_2 P25, a pH 5 durante una hora y dispersadas mediante una punta ultrasónica, se presenta la más alta eficiencia fotocatalítica y la mejor capacidad de filtración de agua, tanto destilada como con una disolución de albúmina de suero bovino. Por último, se determinó que el composito $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ provee de una mayor actividad fotocatalítica a la membrana modificada.

Palabras clave: fotocatalisis, nanofiltración, membrana, tratamiento de agua

Abstract- Using coupled technologies, such as membrane filtration processes and heterogeneous photocatalysis, represents an interesting research line to remove highly recalcitrant pollutants from fresh and waste waters. In the last three decades, different studies have focused on the removal of pollutants from water using membrane systems; however, the fouling and deterioration of the membrane rises the costs, in addition to the need of implementing complementary systems to treat the rejection line. From the technologies that can degrade and eliminate highly recalcitrant pollutants, we find photocatalysis, where the use of semiconductor powders has had promising results in water treatment; however, a photocatalyst recovery system must be coupled and membrane filtration is the most commonly used. Because of this, using immobilized semiconductors on the membranes to perform photocatalysis is an alternative that addresses the limitations of both separate processes. In this work, polyethersulfone (PES) nanofiltration membranes are surface modified by the deposition of nanostructured semiconductors in order couple the filtration and photocatalysis process to treat water. The semiconductors used were TiO₂ (Degussa P25 and TiO₂ synthesized by sol-gel procedure) as well as the heterostructure Ag₂O/TiO₂. Surface modification of the membrane was carried out by immersion in a powdered semiconductor suspension; the dispersion process was assisted by ultrasound. The membrane modification was optimized by varying a) the concentration of the powdered semiconductor in the suspension; b) the source of ultrasound; c) the pH value in the suspension; and, d) the immersion time. The properties of the modified membranes were assessed by measuring the contact angle, the Z potential and the specific surface area (BET). Other characterizations, namely, Raman spectrometry, scanning electronic microscopy (SEM), X-ray photospectroscopy (XPS) and thermogravimetric analysis (TGA) were performed to prove the deposition of the nanostructured semiconductor on the membranes. The photocatalytic activity of the surface modified membranes was evaluated via the degradation of the model molecule methylene blue under UV-A/visible light irradiation. The filtration capacity of the modified membrane was also measured. Results showed that by immersing the membrane using a 1 g/L suspension of TiO₂ P25, at pH 5 for 1 h, the highest photocatalytic activity and filtration capacity were achieved for both distilled water and bovine serum albumin solution. Lastly, the Ag₂O/TiO₂ heterostructure was tested, finding even higher photocatalytic activity on the membrane surface, as well as no changes in the filtration performance of the membrane.

Keywords: membrane, nanofiltration, photocatalysis, water treatment

Capítulo primero: Introducción

Durante el año 2015, el foro económico mundial nombró a la crisis del agua como una de las problemáticas actuales más alarmantes. Esta crisis se refiere a una baja disponibilidad de agua dulce con la calidad mínima necesaria para el consumo humano, poniendo en riesgo la salud humana y las diversas actividades económicas. Una de las soluciones que se han propuesto para combatir la escasez de agua para la agricultura y el consumo humano es el tratamiento del agua residual para su reutilización¹. El tratamiento de agua residual normalmente contempla la remoción de sólidos de gran tamaño -suspendidos y sedimentables-, material orgánico y microorganismos. Debido a los diferentes contaminantes presentes en el agua residual doméstica, industrial o agrícola, en algunas ocasiones los procesos de depuración no son suficientes para obtener efluentes de calidad adecuada para las demandas de diversos sectores². Una de las tecnologías de tratamiento de agua que produce efluentes de mayor calidad es la filtración con membranas, destacándose entre ellas la nanofiltración y la ósmosis inversa, las cuales permiten remover incluso moléculas orgánicas pequeñas e iones inorgánicos al emplear los parámetros de operación adecuados³⁴⁵. Sin embargo, la limitante de esta tecnología es, por un lado, el deterioro de la membrana durante el proceso, y por el otro lado, la generación de una línea de alta concentración de contaminantes -conocida como «rechazo»-, la cual puede ser dispuesta o tratada. Otra tecnología de tratamiento de aguas de reciente implementación son los procesos de oxidación avanzada, los cuales tienen la capacidad de a) oxidar contaminantes orgánicos, b) inactivar patógenos y c) precipitar metales pesados, removiéndolos eficientemente del agua. Dentro de estos procesos, la fotocatalisis heterogénea ha demostrado ser capaz de degradar, e incluso mineralizar, contaminantes orgánicos recalcitrantes. Este trabajo busca el acoplamiento del proceso de filtración con membranas con el de fotocatalisis heterogénea. Para lograr esto, se modificó la superficie de una membrana de polietersulfona (PES) con semiconductores basados en TiO₂, para así obtener un proceso sinérgico en el que la membrana sea capaz de retener a los contaminantes presentes en el agua por el proceso de filtración, en tanto que el material semiconductor soportado funcione como un fotocatalizador funcional para limpiar a la membrana cuando ésta se sature con los contaminantes en el influente.

Capítulo segundo: Antecedentes

En este capítulo se describe el desarrollo actual del tema de membranas modificadas en superficie con semiconductores nanoparticulados para remover contaminantes orgánicos y alcanzar con ello el uso conjunto de los procesos de filtración y fotocátalisis en el tratamiento terciario del agua. Se mencionan las ventajas de la filtración con membranas y una de las principales limitantes de esta tecnología, el llamado «ensuciamiento». Como medida de este problema, la fotocátalisis heterogénea busca ser un apoyo en el proceso de filtración con membranas, llegando a obtener un efecto sinérgico de la unión de ambos procesos.

2.1. Crisis del agua

La crisis actual del agua dulce se refiere a la falta de este recurso tanto en cantidad como en la calidad que se necesita para los diversos procesos en los que es utilizada por el humano; esta crisis también contempla la falta de calidad del agua presente en los ecosistemas acuáticos⁶. Aproximadamente 4 mil millones de personas viven en condiciones de escasez de agua por lo menos un mes cada año y 0.5 mil millones de personas están expuestas a condiciones severas de escasez⁷. La sobreexplotación de este recurso y su contaminación son las principales razones de su escasez, debido a esto, no contamos con nuevos recursos de agua dulce. Por ello, la descontaminación y la reutilización del agua residual se ha convertido en una atractiva solución a dicha problemática⁸.

La contaminación del agua considera la presencia de componentes químicos, físicos o biológicos que producen una condición de deterioro en un cuerpo de agua⁹. Actualmente los tratamientos de agua convencionales como coagulación-floculación, sedimentación, filtración granular y desinfección se enfocan en la remoción de partículas suspendidas, sedimentos y microorganismos¹⁰; sin embargo, estos procesos no aseguran la eliminación de todos los contaminantes presentes en el agua, tales como toxinas, pesticidas, farmacéuticos, herbicidas y arsénico¹¹. Por esta razón se ha buscado incluir procesos avanzados de tratamiento en el reúso de agua, asegurando una mayor calidad del efluente. Desde los años 1960 se comienzan a utilizar a los procesos de filtración por membrana para el tratamiento del agua residual de tipo industrial, con el fin de conseguir una calidad más estable en el efluente. Así mismo, los sistemas de tratamiento por membrana proporcionaban la ventaja

de requerir poco espacio para su instalación, lo que resulta de gran utilidad en pequeñas empresas y plantas industriales¹².

2.2. Filtración con membranas

Las membranas son barreras semipermeables con diferentes grados de selectividad por donde pueden pasar las moléculas de agua, mientras que los componentes disueltos y particulados son retenidos por la barrera. Este proceso divide el influente tratado en dos líneas conocidas como permeado y rechazo, este último también conocido como concentrado. El primero se refiere al efluente del sistema de membranas, el cual contiene una cantidad significativamente menor de sustancias disueltas que el influente, mientras que en el rechazo se obtiene una mayor concentración de los agentes contaminantes en un volumen de agua reducido. El volumen de agua que no alcanza a pasar a través de las membranas, aún a elevadas presiones, son las que componen al rechazo¹³. En la Figura 2.1 se observa un sistema de filtración por membranas de flujo cruzado, en donde se indican las entradas (influente) y salidas (permeado y rechazo) del sistema.

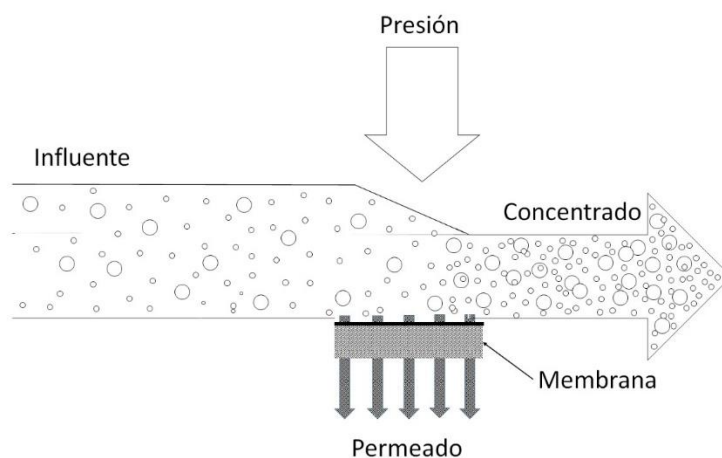


Figura 2.1. Sistema de flujo cruzado de filtración con membranas. Imagen modificada de Graff, 2012.

La manera más común de definir la capacidad de la membrana para remover contaminantes es a través de su tamaño de poro, pues en función de ello se retienen a diferentes tipos de contaminantes, desde bacterias hasta iones monovalentes. Debido a ello, los procesos de filtración por membrana se clasifican como:

- a) Microfiltración, la cual emplea membranas con un tamaño de poro de 50 a 10,000 nm y una presión de operación de 0.1 a 2.0 bar.
- b) La ultrafiltración, que hace uso de membranas con tamaño de poro de 1 a 100 nm, así como una presión de operación de 1 a 5.0 bar .
- c) La nanofiltración, que utiliza membranas con diámetro de poro cercanos a los 2 nm y una presión de operación de 2 a 10.0 bar.
- d) Ósmosis inversa que hace uso de membranas con tamaño de poro inferior a los 2 nm y una presión de operación de entre 10 y 100 bar¹⁴.

La Tabla 2.1 muestra la respuesta de las membranas debido a la presión utilizada, el tamaño de poro y la permeabilidad de la membrana, siendo ésta última la cantidad de agua que pasa a través de la membrana en cierto tiempo y en algunos casos se contempla a que presión sucedió. Esta llamada permeabilidad normalmente es conocida como el flux del proceso, siendo un parámetro clave dentro de los sistemas de filtración con membranas debido a que mide la capacidad de la membrana para descontaminar el agua y obtener el mayor volumen de permeado en un tiempo dado.

Tabla 2.1. Propiedades típicas de membranas de filtración¹⁴

	Microfiltración	Ultrafiltración	Nanofiltración	Ósmosis Inversa
Tamaño de poro (nm)	50 – 10,000	1 – 100	~2	<2
Permeabilidad del agua $\frac{l}{m^2 \cdot h \cdot bar}$	>500	20 – 500	5 – 50	0.5 – 10
Presión de operación (bar)	0.1 – 2.0	1.0 – 5.0	2.0 – 10	10 – 100
MWCO (Da)	No aplica	1000 – 300,000	>100	>10
Contaminantes objetivo en agua	Bacterias, algas, sólidos suspendidos, turbiedad	Bacterias, virus, coloides, macromoléculas	Iones divalentes y multivalentes, materia orgánica natural, pequeñas moléculas orgánicas	Iones disueltos y pequeñas moléculas
Materiales de la membrana	Membranas poliméricas e inorgánicas	Membranas poliméricas e inorgánicas	Películas delgadas de compositos de poliamida, acetato de celulosa, otros materiales (Schafer et al., 2005)	Películas delgadas de compositos de poliamida, acetato de celulosa

Podemos encontrar dos tipos de membranas: inorgánicas y poliméricas. Las membranas inorgánicas están fabricadas a partir de materiales cerámicos como óxidos de aluminio, silicio y titanio,¹⁵ perovskitas conductoras mixtas, zeolitas, sílice amorfa y aleaciones de paladio¹⁶. Algunas ventajas de las membranas inorgánicas en comparación con las poliméricas son una mayor recuperación de agua, menor demanda de compuestos químicos para labores de limpieza, menor frecuencia de limpieza y mayor vida útil¹⁷. En el caso de las membranas

poliméricas, los materiales más comunes son el fluoruro de polivinilideno (PVDF), polietersulfona (PES), poliacrilonitrilo (PAN), polisulfona (PS) y acetato de celulosa (CA)¹⁸. Las ventajas de las membranas poliméricas son a) su versatilidad de uso en diversos ambientes, siendo útiles en ambientes con diferentes valores de pH, potencial de oxidación, e incluso con agua clorada; b) la flexibilidad del polímero, lo que le confiere una notable resistencia mecánica y, c) bajo costo¹⁹.

Tanto las membranas poliméricas como las inorgánicas presentan beneficios dependiendo del uso que se les quiera dar, en el caso de aplicaciones de purificación de agua es esencial que la membrana sea resistente a diferentes ambientes. Las membranas son expuestas a presiones altas, por lo que, deben cumplir con buena rigidez mecánica y estabilidad. Las corrientes de alimentación pueden llevar compuestos orgánicos (compuestos aromáticos, aceites y disolventes) que pueden dañar o disolver los materiales de la membrana, debido a esto, los materiales de la membrana deben ser químicamente resistentes; también pueden someterse a diferentes temperaturas, por lo que las membranas deben de tener la capacidad de tolerar la temperatura de trabajo para evitar el daño²⁰. En este sentido, las membranas inorgánicas han resultado ser más resistentes a diversos entornos químicos, por ejemplo, en corrientes de alimentación con alta dosis de cloro u otros desinfectantes corrosivos se prefieren utilizar membranas inorgánicas. Por otro lado, debido a que las membranas poliméricas tienen un mejor mecanismo de formación de poro, alcanzando diámetros de poro más pequeños, se prefieren en procesos de filtración de alto rango de presión, como la nanofiltración y la ósmosis inversa, cómo se muestra en la Tabla 2.1 ²¹.

En este proyecto se eligió trabajar con una membrana del tipo polimérica, la cual fue modificada en superficie mediante el depósito de nanopartículas de semiconductores basados en TiO₂. Ello con el fin de mejorar las características de la membrana para procesos de fotocatalisis y filtración de agua a nivel laboratorio. De cara a ello, resulta imperativo conocer los principales mecanismos de rechazo de las membranas poliméricas²².

2.3. Mecanismos de rechazo

Anteriormente se mencionó que una de las maneras en definir los tipos de filtración de membranas es debido al tamaño de poro y la presión empleada dentro del proceso. Dentro de este tipo de clasificación el mecanismo de rechazo que es más evidente es el impedimento estérico.

- Exclusión por tamaño o impedimento estérico

El impedimento estérico es considerado uno de los mecanismos principales para la remoción de contaminantes en los sistemas de membrana. Este mecanismo depende del diámetro de poro de la membrana y del tamaño de la molécula disuelta o partícula suspendida en el influente. La Figura 2.2 brinda algunos ejemplos de contaminantes que son removidos a través de este mecanismo para los diferentes tipos de filtración. Es importante tomar en consideración también a otros efectos, como la repulsión electrostática, los efectos físico-químicos del soluto en la membrana y las propiedades de la interfase soluto/membrana²³, los cuales se describen más adelante.

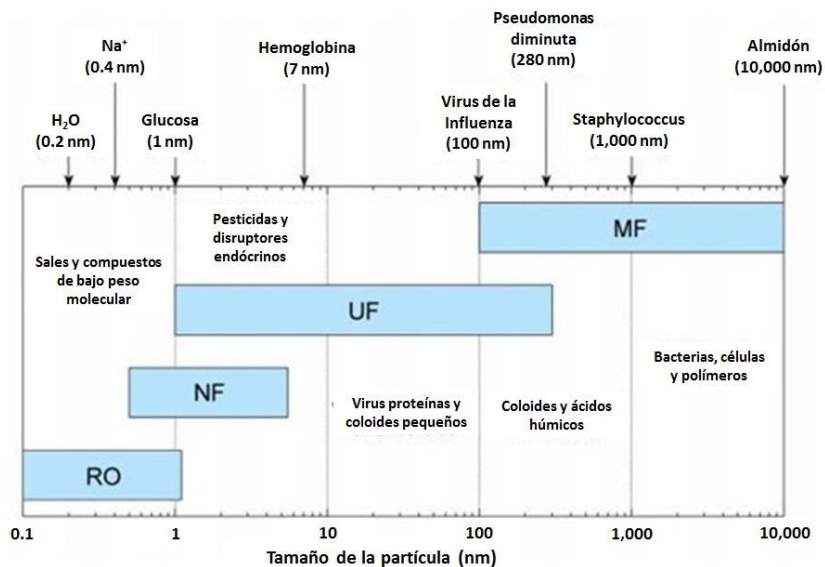


Figura 2.2. Retención de tamaño de partícula para las membranas.

En las membranas de microfiltración (MF) y ultrafiltración (UF), la remoción de compuestos solubles ocurre principalmente a través de la exclusión por tamaño de las moléculas. En este sentido, se presenta el parámetro conocido como «límite de peso molecular» o MWCO, por sus siglas en inglés. El MWCO se define como el peso molecular de la membrana que es

capaz de rechazar el 90% del soluto macromolecular del influente²⁴. El resultado de rechazo por el MWCO está relacionado con la difusión de la molécula a través de la membrana, de tal forma que entre más grande sea una molécula, más lentamente se difundirá al compararla con una molécula de menor tamaño, adicionalmente en moléculas más grandes, el impedimento estérico aumenta, provocando así mayor rechazo²³. En el caso del proceso de nanofiltración, los mecanismos de rechazo principal son la convección, difusión y las interacciones electrostáticas molécula-membrana; mientras que para la ósmosis inversa el mecanismo principal de rechazo es la difusión de la solución²⁵.

Los mecanismos de rechazo de los contaminantes provenientes del efluente en un proceso de filtración varían para cada tipo de membrana, pues se deben contemplar las características químicas y físicas de la membrana y procesos secundarios, llegando a modificar y en algunos casos a afectar el proceso de filtración. Dentro de las características de la membrana que pueden modificar la filtración encontramos la carga superficial y el comportamiento hidrofóbico o hidrofílico y la adsorción de contaminantes en la membrana que pueden llevar al ensuciamiento.

- Carga superficial/Interacciones electrostáticas

Cuando los solutos que se pretenden remover del agua cuentan con una carga eléctrica total o parcial, la carga superficial de la membrana juega un papel crucial en la remoción de éstos. La polaridad del soluto y la superficie de la membrana puede llevar a fenómenos de exclusión iónica cuando las cargas son de la misma polaridad, o de adsorción cuando las polaridades son opuestas²⁶. En este sentido, existen membranas catiónicas, aniónicas y neutras, y pueden ser modificadas en la superficie durante su producción o posterior a está generando diferente carga superficial dependiendo de la sustancia a ser rechazada, esta carga se puede conocer con la medición de potencial zeta*.

* En un sistema en el que la membrana se encuentra suspendida en un líquido, el factor de la carga superficial se vuelve importante. Se forman diferentes capas debido a las interacciones formadas entre la membrana y los iones presentes en el líquido. La capa de Stern es aquella que se forma entre la superficie de la membrana y los iones que son atraídos con más fuerza a esta; mientras que en la capa difusa se encuentran los iones más lejanos. El potencial zeta se define como la diferencia de potencial que existe entre la capa de Stern y la capa difusa¹³⁰

Algunos ejemplos de modificación a las membranas son las siguientes:

- a) Carga superficial negativa: modificación de la superficie de una membrana de poliacrilonitrilo (PAN) con ácidos carboxílicos y ácido sulfónico, presentando propiedades anti ensuciamiento (proteínas) superiores a las observadas con membranas de superficie positiva²⁷; otro trabajo muestra que el cambio de condiciones durante la reacción de polimerización interfacial de membranas de acetato de celulosa (CA) mejora la estabilidad del flux en procesos de ósmosis inversa²⁸; la modificación de una membrana PAN para aumentar la carga negativa y al mismo tiempo cambiar el grosor de la membrana y mejorar su comportamiento hidrofílico reduciendo el ensuciamiento²⁹.
- b) Carga superficial positiva: modificación de una membrana PS mediante una aminación mejorando el rechazo de la proteína citocromo en comparación con la membrana negativa que presentaba rechazo a esta molécula³⁰; otro trabajo presenta el tratamiento a una membrana regenerada de celulosa volviéndola con una superficie cargada positivamente, sin embargo presentó una mayor tendencia a adsorber proteínas y al ensuciamiento³¹.

Hasta la fecha, las membranas modificadas en superficie se encuentran en proceso de desarrollo y las pruebas de eficiencia de filtración han sido a nivel laboratorio, normalmente empleando una molécula modelo en agua pura. Es necesario aún probar el desempeño de las membranas en matrices más complejas.

- Adsorción

La adsorción es un fenómeno de superficie, en el cual un soluto es retenido en la superficie de un material comúnmente sólido llamado adsorbente. Las fuerzas que retienen a los solutos en el sólido pueden ser débiles, como las interacciones electrostáticas, o fuertes, como la formación de enlaces covalentes, con base en ello se puede clasificar al fenómeno como fisorción o quimisorción, respectivamente. La naturaleza del material del que está formada la membrana, el tipo de soluto (contaminante en el agua), la concentración del soluto, la fuerza iónica y el pH son parámetros que determinan el grado de adsorción³². En el caso de la naturaleza de la membrana, la hidrofobicidad impacta en el rechazo de los contaminantes, pues moléculas no polares tenderán a adsorberse rápida y fuertemente a la membrana, en

tanto que el comportamiento de los solutos y partículas iónicas varía en función de la carga de la membrana. La hidrofobicidad o hidrofiliidad de la membrana se puede cuantificar mediante la medición del ángulo de contacto[†]. Las membranas que presenten ángulos de contacto mayores a 100° se consideran hidrofóbicas y las que presenten ángulos de contacto menores a este valor serán hidrofílicas. La Figura 2.3. muestra un esquema del ángulo de contacto de una gota de agua sobre una superficie.

Dependiendo del comportamiento que tenga la membrana podrá adsorber en la superficie algunos componentes y otros los rechazará. Se ha encontrado que las membranas hidrofóbicas sufren más ensuciamiento del que se hablará posteriormente³³. Otros métodos de adsorción de contaminantes en las membranas son las interacciones polares como dipolo-dipolo y dipolo-dipolo inducido y enlaces de hidrógeno.

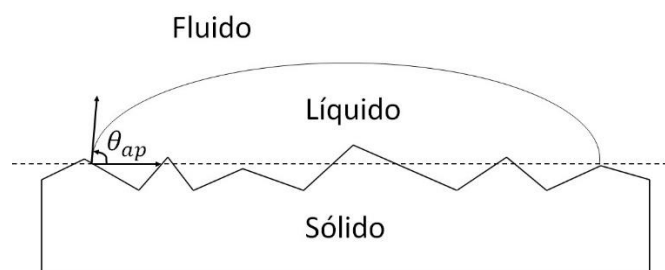


Figura 2.3. Ángulo de contacto aparente definido para mediciones mediante técnicas ópticas.

La adsorción en la superficie de la membrana es un modo de retener contaminantes, sin embargo tiene un límite, inicialmente el compuesto se irá adsorbiendo en la membrana durante el transporte del flujo hasta alcanzar la saturación de la misma, situación donde la retención del compuesto disminuirá³⁴.

La adsorción de contaminantes en la membrana puede tener diferentes efectos sobre ella, como se muestra en la Figura 2.4 se puede tener: a) bloqueo completo de los poros de la membrana, disminuyendo el flux del proceso; b) bloqueo estándar que se va dando con el paso del tiempo y afecta el flux de manera paulatina; c) bloqueo intermedio el cual no provoca

[†] El ángulo de contacto se define como el ángulo entre las interfaces líquido-vapor y sólido-líquido de un sistema sólido-líquido-vapor, el cual permite conocer el comportamiento de humectabilidad del material sólido¹³².

una disminución del flux inmediata, pero que con el paso del tiempo puede progresar; y d) la formación de una capa llamada ensuciamiento³⁵.

La formación del ensuciamiento puede llevar a una modificación general de la carga superficial de la membrana pudiendo provocar nuevas interacciones y disminuyendo con ello el rechazo de los contaminantes³⁶.

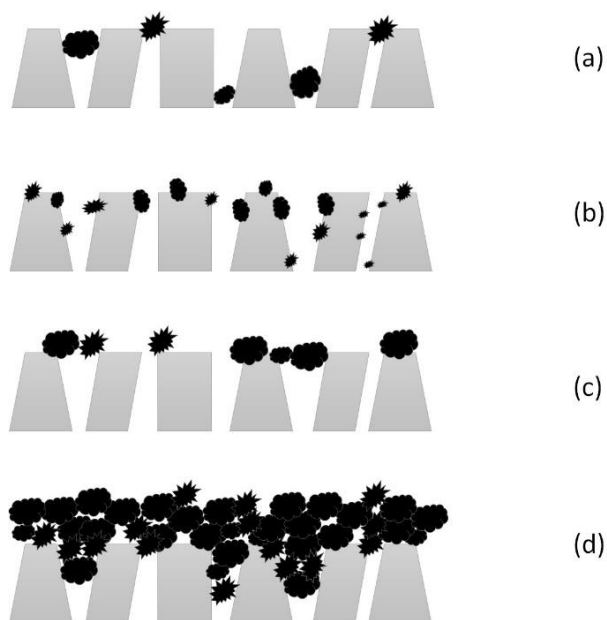


Figura 2.4. Representación del nivel de ensuciamiento de la membrana: a) bloqueo completo, b) bloqueo estándar, c) bloqueo intermedio y d) capa de ensuciamiento. Imagen modificada de Das, 2019.

Existen dos limitaciones principales en términos operativos o de proceso; la primera hace referencia a que, para remover contaminantes más pequeños, se necesitan emplear membranas de menor tamaño de poro, mismas que requieren un incremento de energía eléctrica necesaria para generar suficiente presión, haciéndolo un proceso costoso. La segunda, es el tiempo de vida de la membrana afectado por el ensuciamiento, proceso en el cual las partículas, coloides, microbios y materia orgánica del influente se depositan en la superficie de la membrana afectando los poros y la química superficial, llevando a un decaimiento del flux o un aumento en la caída de presión del proceso³⁷.

- Ensuciamiento de la membrana

El ensuciamiento de la membrana ocurre por la sistemática oclusión de los poros y la formación de una barrera física que impide el paso del agua a través de la membrana; esta barrera es conocida como «torta». El ensuciamiento puede provocarse por diferentes mecanismos involucrando diversos tipos de contaminantes, clasificándose como particulada/coloidal, bioensuciamiento, ensuciamiento orgánico e inorgánico³⁸. El ensuciamiento por partículas/coloides se debe a la acumulación de los mismos en la superficie y en el interior (poros) de la membrana o en el otro caso a la formación de una capa de partículas precipitadas en la capa inicial disminuyendo el flux³⁹. El bioensuciamiento más común es el proveniente de bacterias y algas que pueden generar biopelículas⁴⁰.

En el caso del ensuciamiento químico, este se puede clasificar como orgánico e inorgánico. El ensuciamiento orgánico es generado tanto por la acumulación de materia orgánica disuelta y particulada en la superficie y los poros de la membrana. Por ejemplo, los ácidos hidrofóbicos altamente aromáticos componen un gran porcentaje de la materia orgánica acuática y son los responsables de un decaimiento en el flux debido al ensuciamiento reversible[‡]; los polisacáridos de alto peso molecular, la materia orgánica coloidal, las proteínas de bajo peso molecular y los azúcares amino son responsables del ensuciamiento irreversible. El ensuciamiento inorgánico se lleva a cabo por partículas como arcillas, hierro, manganeso y óxido de silicio principalmente⁴¹.

Existen diversas maneras para disminuir o erradicar el ensuciamiento de la membrana, tales como: i) el pretratamiento de la solución de alimentación; ii) la modificación de la superficie de la membrana; iii) la optimización de las condiciones del proceso; y, iv) la limpieza periódica de la membrana.⁴² El pretratamiento del influente a veces no es suficiente para tener la calidad necesaria del agua en la etapa de filtración, esto normalmente sucede en condiciones donde el agua de entrada del proceso varía a lo largo del tiempo^{43 44}. No obstante, la etapa de desinfección y la protección de la membrana con productos *anti-biofouling* pueden ayudar a mitigar el bioensuciamiento.

[‡] El ensuciamiento de la membrana se puede clasificar como reversible o irreversible, con base en la fuerza de las uniones de las partículas o moléculas con la membrana. El ensuciamiento irreversible es aquel en el cual la membrana no puede ser limpiada mediante un tratamiento físico ⁴⁵.

Los métodos para controlar el ensuciamiento de las membranas pueden ser diversos y se clasifican en químicos, mecánicos, hidrodinámicos, electrónicos y de ultrasonido⁴⁵:

- a) La limpieza mecánica, la cual implica el uso de mangueras, cepillos y esponjas utilizados en la superficie de esta para quitar parte de la torta. Adicionalmente, se puede emplear la limpieza hidrodinámica, como lo es el retro lavado, el flujo pulsátil, el rociado de gas, entre otros.
- b) La limpieza química de la membrana, es efectiva cuando no se puede controlar el pretratamiento del influente, pero normalmente resulta en una vida más corta de la membrana, pues modifica su selectividad; además de consumir energía adicional y genera una corriente de residuos con los químicos empleados en la limpieza⁴⁶. En los procesos de limpieza química las membranas son sometidas a un tratamiento con cloro, lejía, ácido clorhídrico o peróxido de hidrógeno durante unos minutos y posteriormente se aplica un lavado o retro lavado para terminar de separar a los contaminantes de la membrana.
- c) La limpieza eléctrica utiliza una corriente que es pasada a través de la membrana, la cual reduce el depósito de materiales en la superficie. También puede consistir en un electro-recubrimiento de algunas partes de la membrana cuando por esta se hace pasar agua con alta dureza o contenido metálico^{47 48}.
- d) El uso de ultrasonido genera burbujas de cavitación en el fluido en donde se halla sumergida la membrana. Estas burbujas implotan cerca de la torta formada en la superficie de la membrana, generando elevada temperatura y presión en un punto de la torta, para después disiparse. La energía de las burbujas de cavitación es lo suficientemente elevada para desprender la torta de la superficie de la membrana⁴⁹.

Otro de los métodos más estudiados para evitar el ensuciamiento consiste en aumentar la hidrofiliidad de la membrana. Las modificaciones más comunes consisten en la introducción de injertos en secciones de la membrana, lo cual se logra mediante a) la inyección de ozono; b) el foto injerto inducido por irradiación con luz UV; c) el plasma de injerto CO₂/NH₃; d) la adición de ácido acrílico durante la polimerización de la membrana, empleando plasma de injerto de gas; y, e) la adición de otros polímeros en la superficie de la membrana (capa), tales como PVA, PVP, entre otros⁵⁰. Adicionalmente, un nuevo método de modificación de

membranas que ha ganado terreno dentro de las maneras de aumentar la hidrofiliidad es mezclar materiales inorgánicos como óxido de silicio, dióxido de zirconio y dióxido de titanio debido a la simplicidad del método de modificación de las membranas⁵¹. Se ha encontrado que incorporar materiales inorgánicos nanométricos pueden modificar la estructura de la membrana, en términos del tamaño de poro y la porosidad, así como otras propiedades físicas y químicas, a saber, la hidrofiliidad, la rugosidad, la estabilidad térmica y mecánica, incrementando en la mayoría de los casos el rendimiento de la membrana en términos de flux⁵².

El ensuciamiento de las membranas es considerado el problema más complicado a tratar en el proceso de filtración, son muchas las condiciones químicas y físicas las que pueden aumentarlo o disminuirlo. Es por esto por lo que se busca utilizar acoplar nuevas tecnologías a la filtración con membranas para combatir este problema. No obstante, aunque el ensuciamiento de la membrana es la limitante principal del proceso de filtración, el rechazo generado, presenta una gran diversidad de contaminantes altamente concentrados por lo que debe buscarse una manera eficiente de tratar o utilizar este efluente.

2.4. Línea de rechazo del proceso de filtración

En un proceso de filtración por membrana, la línea de rechazo está caracterizada por presentar una elevada concentración de los contaminantes disueltos o particulados, volviéndose un residuo que debe ser tratado, pues en algunos casos ese residuo es desechado en cuerpos superficiales de agua o en el mar, representando una nueva fuente de contaminación para el ambiente⁵³.

Dado que los procesos de separación con membranas pueden remover la mayoría de los sólidos suspendidos, coloides y microorganismos, las líneas de rechazo contendrán estos contaminantes y algunos más difíciles de remover como los orgánicos que se remueven por medio de la nanofiltración y ósmosis inversa principalmente. Poco se ha investigado sobre qué tipo de tratamiento darle a esta línea, una solución es el uso de carbón activado en conjunto con desionización capacitiva, sin embargo uno de los inconvenientes de usar estas dos tecnologías es el costo y en el caso del carbón activado después de su saturación se necesita regeneración química generando nuevos desechos⁵⁴.

Otra opción, la cual cuenta con la ventaja de obtener subproductos de valor agregado es la descarga cero de líquido (ZLD), en donde se utilizan concentradores y cristalizadores en las líneas de rechazo de plantas desalinizadoras para obtener hidróxido de sodio, con una pureza de 50-90%, sulfato de potasio y sulfato de sodio, entre otros⁵⁵. Es posible emplear a los rechazos de las plantas desalinizadoras como materia prima para la generación de energía eléctrica. En estos sistemas, el agua de mar funciona como una línea de baja concentración de sales, mientras que el rechazo hace las veces de una línea de alta concentración para generar un gradiente de salinidad y una corriente eléctrica⁵⁶. Aunque las soluciones que se han propuesto para reutilizar o limpiar la línea de rechazo son atractivas, estos procesos se encuentran en proceso de desarrollo y su desempeño depende de la concentración y el tipo de solutos presentes en el rechazo.

Problemas adicionales al tratamiento que debe dársele a la línea de rechazo se presentan en procesos previos y posteriores al tratamiento con membranas; uno de ellos es el hecho de que no todos los compuestos puedan ser fácilmente eliminados durante el pretratamiento del agua previo a la filtración con membranas; y posteriormente los diferentes procesos de filtración no logran la completa remoción siendo incapaces de obtener una alta calidad de agua resultante. Martin et. al., realizó una investigación sobre la remoción de compuestos orgánicos con membranas de ósmosis inversa de acetato de celulosa y poliamida descubriendo que este tipo de membranas pueden eliminar fácilmente el carbono orgánico, sin embargo los volátiles orgánicos pasan a través de la membrana, de los cuales quedan una parte en la línea de rechazo y otra parte en la línea de permeado⁵⁷.

En el trabajo de Radjenovic⁵³ et al. se dio a conocer la capacidad de remoción de fármacos en un proceso de nanofiltración-ósmosis inversa para ketoprofeno, diclofenaco, acetaminofeno, propifenazona, sotalol, metoprolol, carbamazepina, sulfametoxazol, gemfibrozil e hidroclorotiazida en agua subterránea. Estos compuestos se detectaron principalmente con concentraciones superiores a 100 ng / L, y se encontraron altos rechazos para algunos compuestos ($R > 95\%$) como ketoprofeno, diclofenaco y sulfametoxazol debido a la carga negativa de la membrana empleada (poliamida), pero otros compuestos como acetaminofeno ($R = 44.8-73\%$) y gemfibrozil (50-70%) tuvieron bajos rechazos. Este tipo de contaminantes se conocen como contaminantes de interés emergente

en el agua y actualmente se buscan tecnologías que puedan eliminarlos completamente del agua.

2.5. Contaminantes de interés emergente en el agua

El estudio de los actualmente llamados contaminantes de interés emergente en el agua inició a principios de los años 90's cuando U.S. EPA y otras agencias de los Estados Unidos comenzaron a monitorear la presencia, fuentes y efectos en la salud humana y el ambiente de diversos fármacos y productos de cuidado personal en el agua, los sedimentos, el suelo y la biota⁵⁸. Este tipo de contaminantes estaban presentes en el agua a niveles de trazas ($\mu\text{g/L}$ - ng/L) y su detección se consideraba limitada. En la actualidad su determinación en matrices ambientales aún presenta dificultades, ya que solo se consigue con avanzados equipos de separación e identificación de compuestos químicos, tales como la cromatografía de líquidos acoplada a la espectrometría de masas⁵⁹.

Dentro de los contaminantes de interés emergente están los productos de aseo y cuidado personal, agentes desinfectantes, agentes tensoactivos, aditivos industriales y fármacos, entre otros⁶⁰. Podemos encontrar estos contaminantes en efluentes de tratamientos de agua residual, agua residual de efluentes de hospitales, plantas de manufactura química así como aguas residuales de ganadería y agricultura⁶¹.

El gran problema sobre los contaminantes de interés emergente es que se ha encontrado que los tratamientos de agua convencionales no están diseñados para eliminarlos y que muchas veces se generan subproductos más dañinos para el ser humano y el ambiente⁶². El agua residual tratada, termina en diversos cuerpos como mares, ríos, lagos y en algunos casos es empleada como agua de riego⁶³.

Se ha encontrado que estos contaminantes son persistentes en el ambiente, llegando a ser bioactivos en organismos diversos y con potencial de bioacumulación⁶⁴. En los últimos años debido a la presencia de estos contaminantes a niveles de trazas en el ambiente, y su contacto con seres vivos, se han reportado efectos de disrupción endócrina afectando negativamente la salud, crecimiento y reproducción de diferentes organismos, principalmente acuáticos⁶⁵. La presencia de antibióticos, que representa un porcentaje alto de contaminantes de interés emergente, ha propiciado la formación de resistencia a antibióticos por parte de diferentes

bacterias, al estar éstas expuestas a dosis sub-terapéuticas de estos compuestos por largos periodos^{66 67}.

Debido a los posibles efectos dañinos al medio ambiente y a la salud humana, se han desarrollado procesos avanzados para el tratamiento de aguas, capaces de mineralizar[§] contaminantes orgánicos de interés emergente.

2.6. Procesos de oxidación avanzada (POA)

Los procesos de oxidación avanzada son aquellos que involucran la generación de radicales hidroxilo activado ($\cdot\text{OH}$), los cuales son altamente oxidantes, para utilizarlos en la degradación de contaminantes orgánicos, incluyendo contaminantes de interés emergente⁶⁸. La formación de los radicales hidroxilos está relacionada con diferentes reacciones químicas, fotoquímicas, sonoquímicas o electroquímicas⁶⁹.

Existen diferentes procesos de oxidación avanzada cómo fenton, ozonación, sonólisis, fotocátalisis heterogénea, entre otros. Se deben tomar en cuenta diversos factores y condiciones del proceso al elegir con qué tecnología trabajar para el tratamiento de aguas. Dentro de los parámetros que se deben contemplar se encuentran i) el consumo energético; ii) el uso de productos químicos para el tratamiento; iii) la sustentabilidad del proceso que puede enfocarse en emplear materias primas reusables, o la reducción de la huella de carbono en comparación con otros procesos; iv) la factibilidad técnica; y, v) la posible formación de subproductos peligrosos debido a la oxidación de los compuestos orgánicos.

La fotocátalisis heterogénea, ha demostrado tener la capacidad de degradar y llegar a mineralizar contaminantes altamente recalcitrantes⁷⁰. Algunas de las ventajas de la fotocátalisis en comparación con otros POA son sus condiciones de operación ya que operan en condiciones de presión y temperatura ambiente, capacidad de eliminación de contaminantes en tiempos cortos con baja generación de subproductos, uso de bajas cantidades de fotocatalizador, así como la posible recuperación y reutilización del fotocatalizador, entre otros⁷¹.

[§] La completa conversión de la molécula en CO_2 , H_2O y sales inorgánicas.

- Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea consiste en emplear un semiconductor que actúe como catalizador acelerando el proceso de fotólisis para degradar a los contaminantes⁷². Para entender cómo trabajan los semiconductores es necesario definir dos comportamientos de los materiales llamados aislantes y conductores.

Los semiconductores son compuestos con una formación de un continuo de bandas, al último nivel de energía con electrones se le conoce como banda de valencia y a la primera capa sin la presencia de ellos se le conoce como banda de conducción, la energía entre ambas bandas se conoce como brecha prohibida. En la Figura 2.5, se observa que para los aislantes, estas dos capas se encuentran alejadas por una diferencia de energía mayor a 5 eV. En los conductores esta brecha no existe y los electrones pueden pasar libremente de la banda de valencia a la banda de conducción. En el caso de los semiconductores, presentan una brecha prohibida en valores de energía de 0 e.V. < Banda prohibida ≤ 5 e.V en la que si se aplica una cantidad de energía igual o mayor a la brecha prohibida de estos materiales se puede lograr que un electrón pase de la banda de valencia a la de conducción⁷³.

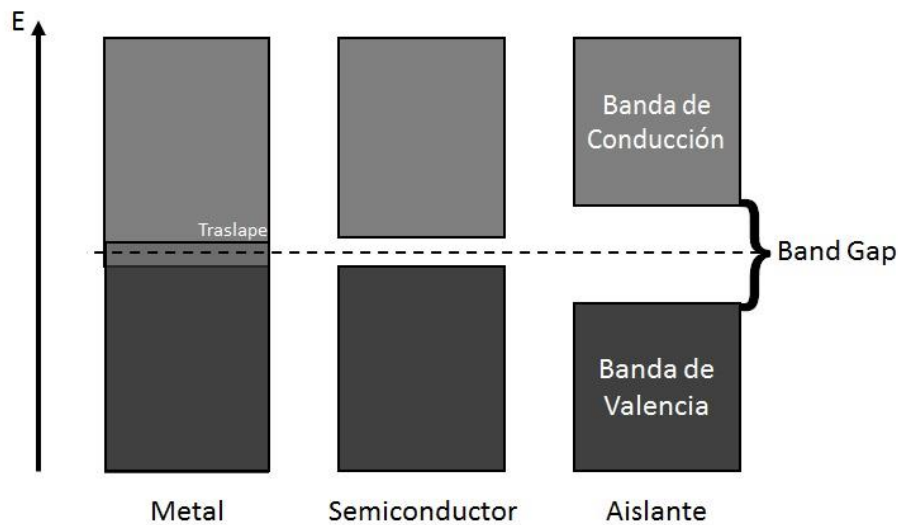


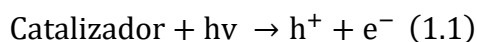
Figura 2.5. Esquema cualitativo de la separación de bandas en materiales conductores, semiconductores y aislantes

Dependiendo del semiconductor empleado se pueden encontrar dos tipos de brechas prohibidas, la brecha directa es en la cual está involucrado solo un cambio de energía entre la banda de valencia y la de conducción sin cambio en el momento del electrón; en cambio

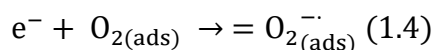
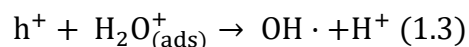
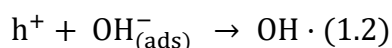
la brecha indirecta es aquella en la que la energía mínima en la banda de conducción se desplaza por una diferencia en el momento del electrón²². Una vez que se cumplen las condiciones energéticas y que se logra la formación de los portadores de carga (par hueco-electrón), dependiendo del tipo de brecha pueden presentarse dos diferentes procesos, uno de ellos es que al separarse los portadores de carga se pueden llevar a cabo reacciones de óxido-reducción; en el otro caso ocurre la recombinación de los portadores de carga.

En el caso de que el par hueco-electrón logre migrar a la superficie del semiconductor como se muestra en la Figura 2.6, se pueden llevar a cabo reacciones de oxidación-reducción y degradar contaminantes adsorbidos en la superficie del semiconductor⁷⁴.

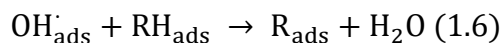
Las reacciones llevadas a cabo se enumeran a continuación, la reacción 1.1 indica la formación del par hueco-electrón debido a la irradiación lumínica sobre el catalizador.



Con las reacciones de OH⁻, H₂O y O₂ en la superficie del catalizador se da la formación de diferentes especies reactivas como los radicales hidroxilos y el radical superóxido⁷⁵.



Los radicales formados pueden oxidar a los contaminantes orgánicos hasta llegar a su mineralización. Los huecos fotoformados también pueden iniciar reacciones de oxidación con los compuestos adsorbidos en la superficie del catalizador, como se muestra en las siguientes ecuaciones:



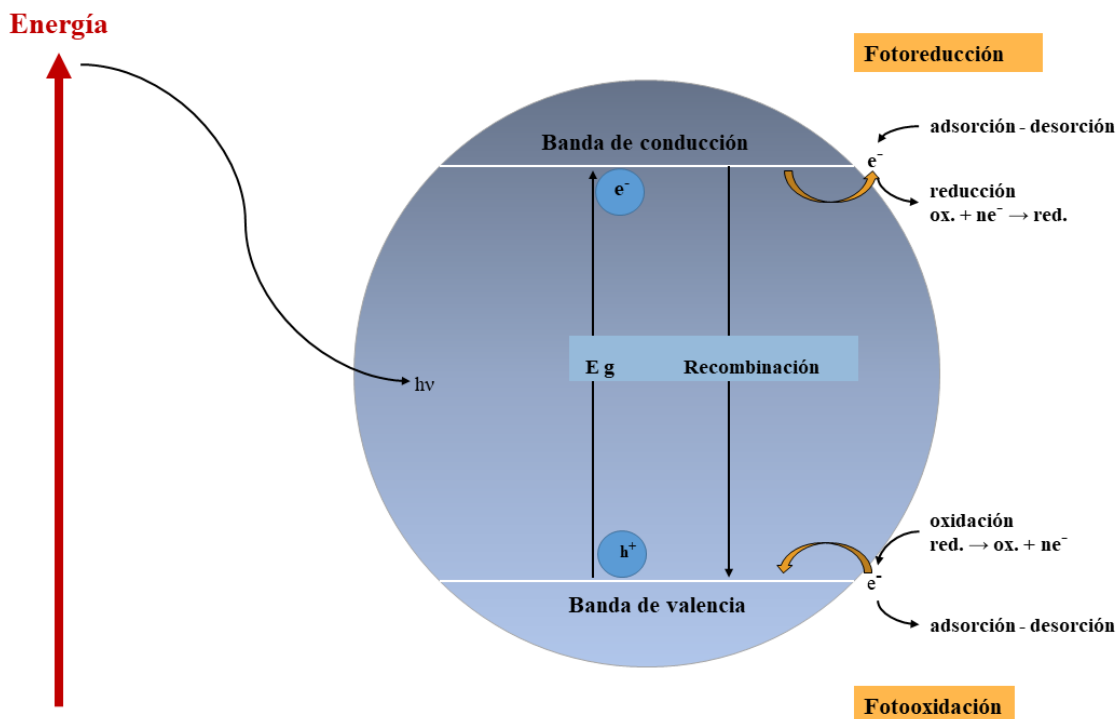


Figura 2.6. Proceso de formación del par hueco-electrón en un semiconductor cristalino irradiado.

El proceso fotocatalítico para la degradación de contaminantes tiene 5 procesos involucrados.

El primero es el transporte de los reactantes a la superficie del semiconductor, el segundo es el proceso de adsorción de los reactantes, el tercero es la reacción en la superficie del semiconductor, el cuarto es la desorción de los productos de la superficie del semiconductor y el quinto proceso es la difusión de los productos partiendo de la superficie del semiconductor⁷⁶.

Dentro de estos 5 procesos el semiconductor tiene un papel clave en el proceso y debe de cumplir con las siguientes características: i) contar con alta eficiencia de formación y separación del par hueco-electrón; ii) ser fotoestable; iii) ser inocuo es decir, no debe de tener actividad química ni biológica⁷⁷. En este sentido, debido a que se ha encontrado dificultad en que un semiconductor cumpla con todas las características, se busca realizar modificaciones a semiconductores ya existentes para obtener materiales que logren cumplir con todas las características mencionadas anteriormente y lograr mayor eficiencia fotocatalítica.

- Modificación de semiconductores

La modificación de los semiconductores está enfocada en mejorar sus características intrínsecas para poder llegar a tener los siguientes cuatro procesos de manera eficiente, 1) la absorción de la luz por el semiconductor^{**}; 2) la separación del par hueco-electrón; 3) migración de los portadores de carga a la superficie del catalizador y 4) evitar la recombinación de los portadores de carga, aumentando su vida media⁷⁸.

Todos esos procesos están delimitados por el material a utilizar. El TiO₂ es uno de los catalizadores más usados debido a su baja toxicidad, bajo costo y alta eficiencia en la degradación de contaminantes recalcitrantes⁷⁹. Este material presenta tres fases cristalinas llamadas anatasa (3.2 e.V.), rutilo (3.0 e.V.) y brookita (3.0 e.V.)⁸⁰. Sin embargo, todas las fases cristalinas de este material son fotoactivas con rango de luz UV. La fase anatasa es la que presenta una menor recombinación del par hueco-electrón y una mayor capacidad de adsorción de los grupos hidroxilo y la fase rutilo requiere de menor energía para activarse⁸¹. El TiO₂ P25 presenta una combinación 80% de anatasa y 20% de rutilo, por lo que presenta una alta actividad fotocatalítica y es comúnmente usado⁸².

A causa de las problemáticas actuales ambientales, se busca que los procesos sean sustentables. En este sentido, la fotocatálisis heterogénea necesita la activación de los materiales con energía lumínica, por lo que el uso de luz solar para estos procesos es posible. La limitante de usar la luz solar es que el 4% de esta pertenece a la región de luz UV y el 45% a la luz visible⁸³. Por esta razón se ha buscado utilizar fotocatalizadores con un ancho de brecha prohibida que se encuentre en el rango de luz visible o modificar materiales para ser fotoactivos en esa región.

Se ha decidido trabajar con materiales de TiO₂ modificados superficialmente por las altas eficiencias en la degradación de contaminantes de diversas fuentes como de farmacéuticos, materia orgánica natural, pesticidas⁸⁴, desactivación bacteriana, entre otros que presenta este semiconductor. Existen diferentes métodos de modificación del TiO₂, como el dopaje con no metales, sensibilización por moléculas orgánicas, depósito de nanopartículas metálicas y la formación de hetero estructuras. El dopaje del material con no metales busca adicionar

^{**} La eficiencia cuántica es la cantidad de fotones que serán absorbidos por el semiconductor por unidad de tiempo y estará relacionada con la cantidad de portadores de carga que serán formados ¹³³.

pequeñas cantidades de impurezas en la red cristalina del semiconductor, modificando los niveles energéticos del material para disminuir el ancho de su brecha prohibida.

El depósito de nanopartículas metálicas, como Au y Ag, y de óxidos metálicos nanoparticulados, como Ag₂O y CuO, ha mostrado incrementar la actividad fotocatalítica del semiconductor al ser irradiado con luz visible. Ello se debe a que la heteroestructura es capaz de absorber luz en el espectro de luz visible de manera eficiente, alcanzando la formación del par hueco-electrón. Cuando el TiO₂ es modificado con nanopartículas metálicas de Au y Ag, la resonancia superficial del plasmón^{††} es la responsable de la absorción de luz visible⁸⁵. Por otro lado, cuando la superficie del TiO₂ es decorada con nanopartículas de óxidos metálicos, como Ag₂O y CuO, serán estas nanopartículas las generadoras de los portadores de carga, los cuales serán transferidos hacia el TiO₂⁸⁶. El depósito de nanopartículas metálicas o de óxidos metálicos es una estrategia para incrementar el tiempo de vida del par hueco-electrón, así como su movilidad. En el primer caso, las nanopartículas metálicas son capaces de retener a los electrones foto-formados en el semiconductor, mientras que en el segundo caso los portadores de carga son dirigidos hacia las bandas de valencia y de conducción más favorecidas termodinámicamente. En este sentido, la facilidad de separación de los portadores de carga dependerá de factores de naturaleza física, química, óptica y electrónica de las nanopartículas soportadas sobre el semiconductor TiO₂.

En trabajos previos se ha demostrado que el depósito de nanopartículas de Ag₂O sobre el semiconductor TiO₂ incrementa la eficiencia fotocatalítica bajo irradiación con luz visible, en comparación con los semiconductores por separado. Ello ha sido probado en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos notablemente recalcitrantes y en la inactivación de bacterias en agua para consumo humano^{87 88}. El Ag₂O presenta una brecha de brecha prohibida de 1.9 eV, siendo fotoactivo en la región de luz visible y tiene una función trabajo de 5.3 eV⁸⁹, mientras que el TiO₂ presenta una función trabajo menor con un valor de 4.2 eV⁹⁰, debido a ello electrones foto-generados por el TiO₂ pueden migrar de la

^{††} La resonancia superficial del plasmón es una oscilación colectiva de electrones que sucede a una longitud de onda específica, la cual es presentada por nanopartículas de metales nobles, cuyo tamaño oscila entre los 2 y los 50 nm.

banda de conducción del TiO_2 hacia las nanopartículas de Ag_2O funcionando como una trampa de electrones, ver Figura 2.7.

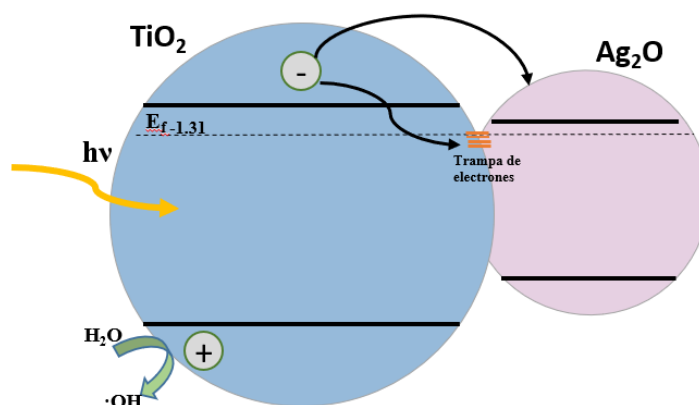


Figura 2.7. Esquema de una heteroestructura $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$.

2.7. Proceso de filtración-fotocatálisis

La fotocatalisis heterogénea para remediación de agua emplea semiconductores en polvo y se recomienda usar un paso de separación para retirar dichos polvos de la corriente tratada. Ante esta necesidad, se plantea el desarrollo de sistemas híbridos, los cuales permitan llevar a cabo el proceso fotocatalítico y posteriormente remover al sólido. Para ello se plantea usar filtración con membranas durante o después del proceso de fotocatalisis heterogénea. Estas nuevas tecnologías se denominan reactores de membrana fotocatalítica (PMR, por sus siglas en inglés). Los PMR tienen diferentes configuraciones que consisten en emplear un fotocatalizador en suspensión o un fotocatalizador inmovilizado. En el caso de fotocatalizador suspendido, las membranas actúan como una barrera para los semiconductores por lo que es necesario aplicar ultrafiltración, sin embargo si se genera daño en los poros de las membranas con el tiempo pierden la capacidad de remoción de las nanopartículas⁹¹. En algunos casos se emplea un paso previo de coagulación-floculación-sedimentación, para optimizar la separación del sólido en el proceso de membrana⁹². El beneficio de usar esta configuración es mantener la eficiencia fotocatalítica dada una mayor área de contacto entre los contaminantes y el fotocatalizador.

Por otro lado, la configuración inmovilizada presenta las ventajas de ser una tecnología acoplada, ya que utiliza membranas modificadas con semiconductores ya sea en superficie o embebidos. La modificación en superficie de las membranas con semiconductores busca

lograr la oxidación de compuestos y subproductos adsorbidos debido a las propiedades selectivas de la membrana en conjunto con el fotocatalizador²². Uno de los grandes problemas que busca resolver este tipo de configuración es la auto limpieza de la membrana y al mismo tiempo la degradación de contaminantes orgánicos adsorbidos en la superficie, disminuyendo su concentración tanto en el filtrado como en el rechazo⁹³.

- Modificación de la membrana PES con TiO₂ para fotocátalisis

En este trabajo se empleó una membrana de polietersulfona (PES) debido a su alta resistencia mecánica, elevada temperatura de distorsión térmica, resistencia al envejecimiento por el calor y a las condiciones ambientales y de proceso. Las membranas PES son extensamente usadas en procesos de microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y en aplicaciones de separación de gases⁹⁴.

El semiconductor TiO₂ fue elegido para modificar la membrana ya que tiene alta, efectividad en la degradación y mineralización de contaminantes en agua con fotocátalisis⁹⁵. Adicional a ello, se ha probado que su uso en membranas ayuda a evitar el ensuciamiento, aumentando el tiempo de vida útil de la misma. El TiO₂ tiene la capacidad de mejorar la permeabilidad de membranas poliméricas, por lo que se ha usado como un material inorgánico para disminuir el ángulo de contacto de membranas PES comúnmente hidrofóbicas generando menos ensuciamiento de la membrana⁹⁶. Otra ventaja que se ha comprobado es la capacidad antibacteriana del TiO₂, como se mencionó anteriormente las bacterias pueden crear biopelículas que son un tipo de bioensuciamiento⁹⁷.

Como se mencionó previamente utilizar una configuración inmovilizada es relacionada a un semiconductor embebido en la membrana durante su síntesis o modificar a la membrana posteriormente. La modificación de una membrana durante su síntesis consiste en preparar a la membrana mediante la técnica de inversión de fase en donde la solución del polímero a las nanopartículas^{98 99}. No obstante, este método de síntesis puede generar daño a la estructura de la membrana durante su modificación, afectando sus propiedades intrínsecas pudiendo repercutir en su capacidad de filtración¹⁰⁰. Rahimpour y colaboradores utilizaron TiO₂ P25 durante la síntesis de una membrana PES mediante inversión de fase con un post tratamiento con luz UV. Sin embargo, las membranas con nanopartículas de TiO₂ embebidas mostraron un decaimiento en el flux con agua pura y leche, en comparación con la membrana PES sin

modificación. Otros estudios han reportado que agregar nanopartículas de TiO_2 durante la síntesis de la membrana puede afectar negativamente el proceso de formación de la membrana, mientras que el encapsulamiento de las nanopartículas en la matriz polimérica puede disminuir la accesibilidad al área superficial del TiO_2 ¹⁰¹, dificultando la adsorción de las moléculas¹⁰² y el paso de la luz a través de la membrana²².

Las modificaciones superficiales de la membrana con nanopartículas de semiconductores específicamente con TiO_2 posterior a la síntesis se engloban en 3 diferentes métodos, el recubrimiento por inmersión¹⁰³, procesos fotoquímicos¹⁰⁴ y el depósito físico mediante filtración¹⁰⁵. Dentro de estos 3 métodos el que implica menor uso de químicos, energía y menor daño a la membrana durante el proceso de modificación es el recubrimiento por inmersión.

En el recubrimiento por inmersión se sumerge a la membrana en una suspensión con nanopartículas de TiO_2 , normalmente se usa algún tipo de alcohol para dispersar las nanopartículas. El TiO_2 se puede coordinar con grupos funcionales presentes en la membrana. Uno de los enlaces que se han propuesto es la unión de los átomos de oxígeno de la membrana mediante la coordinación con los cationes Ti^{4+} o con la formación de un enlace de hidrógeno entre los grupos hidroxilo en la superficie del TiO_2 con los átomos de oxígeno en la membrana¹⁰⁶.

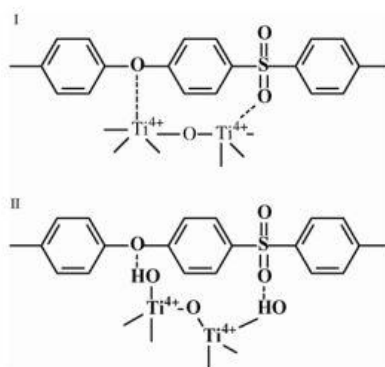


Figura 2.8. Mecanismo del auto ensamblaje^{‡‡} de las nanopartículas de TiO_2 : (I) coordinación con el grupo sulfona y el enlace éter hacia el Ti^{4+} ; (II) enlaces de hidrógeno entre el grupo sulfona y el enlace éter con el grupo hidroxilo superficial del TiO_2 (modificada de Luo, 2005).

‡‡ El autoensamblaje es la propiedad clave de la materia que conduce a una arquitectura jerárquica (IUPAC).

Los trabajos reportados mediante la técnica de recubrimiento por inmersión han modificado a la membrana para generar superficies con grupos -OH en la membrana, incrementando así la cantidad de nanopartículas de TiO₂ que se pueden unir. Sin embargo, se ha reportado que la cantidad de nanopartículas que se unen a la membrana son menos que en una membrana sin modificar¹⁰⁰. Otras modificaciones han consistido en usar un haz de electrones para agregar grupos carboxilos en las membranas para poder unir más nanopartículas en la membrana¹⁰⁷. Algunos trabajos reportan que realizarle un tratamiento a la membrana con luz UV ayudará en la unión de las nanopartículas de TiO₂¹⁰⁸. La mayor parte de los estudios hasta ahora reportados se enfocan en depositar nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa^{42 102} y omiten la optimización de las condiciones de síntesis que afectan a la unión del semiconductor en la superficie de la membrana.

Con base en lo antes expuesto, este trabajo plantea la modificación superficial de una membrana de PES (Sterlitech, CO) basada en la idea del autoensamblaje de nanopartículas de TiO₂, sin embargo ya que no se asegura la formación de una arquitectura jerárquica se le llamará ensamblaje. Para ellos se evaluó el impacto de diferentes variables en el proceso de síntesis para obtener la mayor dispersión y adherencia de las nanopartículas del semiconductor en la superficie de la membrana. Algunos de estos parámetros fueron a) el tipo de TiO₂ –comercial P25 o sintetizado por vía sol-gel–; b) la concentración de TiO₂ en las suspensiones de inmersión; c) el pH de las suspensiones de TiO₂; y, d) el tiempo de inmersión de las membranas.

Por último, resulta de interés estudiar los efectos negativos que los radicales libres generados por los semiconductores nanoparticulados pueden tener en la superficie de la membrana durante las reacciones fotocatalíticas. Debido a que los radicales libres no son selectivos, éstos pueden oxidar tanto a los contaminantes disueltos en el agua como a los componentes superficiales de la membrana. Así mismo, los trabajos publicados se han enfocado en estudiar la fotocatalisis en membranas modificadas con semiconductores usando fuentes de luz de tipo UV, lo cual muestra dos inconvenientes, el primero es el potencial daño fotolítico causado a la membrana y el segundo es el alto consumo de energía que requiere el proceso en comparación al uso de lámparas de luz visible de bajo consumo energético o luz solar. Es por ello por lo que este trabajo busca iniciar el estudio de ensamblar a la membrana de PES

el composito $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, el cual es fotocatalíticamente activo bajo irradiación con luz visible. Con esto se darán las pautas para profundizar en un estudio posterior la posibilidad de modificar una membrana de este tipo con el composito propuesto e iniciar el análisis de su comportamiento en fotocátalisis con luz solar simulada y filtración de agua y albúmina de suero bovino (BSA).

Capítulo tercero

3.1. Hipótesis

- Considerando que el semiconductor TiO_2 puede unirse a membranas basadas en el grupo sulfona, una membrana PES puede ser modificada superficialmente empleando TiO_2 P25, TiO_2 sol-gel y el compuesto $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$.
- La incorporación de semiconductores sobre la membrana PES no disminuirán el flux del proceso de filtración en comparación con la membrana prístina y permitirán degradar una molécula modelo mediante fotocátalisis empleando luz UV-A/Visible.

3.2. Objetivos

- General
Modificar una membrana de polietersulfona con semiconductores para usarla en procesos de filtración, así como lograr la degradación de una molécula modelo empleando fotocátalisis con luz solar.
- Particulares
Modificar la superficie de la membrana PES con TiO_2 P25, TiO_2 sintetizado mediante sol-gel y $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ P25.
Realizar pruebas de optimización en el proceso de modificación de la membrana, como concentración de semiconductor a usar, tiempo de contacto y pH.
Caracterizar la membrana y sus modificaciones superficiales a través de diferentes técnicas como espectroscopía Raman, adsorción física de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido (SEM), medición del ángulo de contacto, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), filtración, unión del semiconductor a la membrana, fotoactividad del compuesto membrana-semiconductor.

3.3. Alcances

- La capacidad fotocatalítica de la membrana para degradar a una molécula modelo se evalúa en un sistema de tipo batch.
- La caracterización y análisis realizados al sistema heteroestructura $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ -membrana PES fueron realizados con la idea de proponer un nuevo material para ser empleado en procesos de filtración-fotocátalisis y hacer un estudio amplio posteriormente.

Capítulo cuarto: Metodología

En este capítulo se detallan los métodos a través de los cuales se obtuvieron las membranas PES modificadas con semiconductores TiO₂ P25, TiO₂ sol-gel y el compuesto Ag₂O/TiO₂, así como la descripción de las técnicas de caracterización física, química y óptica, las pruebas fotocatalíticas y de filtración que se llevaron a cabo para evaluar el flux de las membranas. La actividad fotocatalítica del material fue seguida por medio de la degradación del colorante azul de metileno, evaluando la actividad de las membranas modificadas mediante diferentes condiciones. Las pruebas de filtración para evaluar el flux del proceso se realizaron en las membranas modificadas que presentaron las mejores propiedades de acuerdo con la caracterización realizada y las pruebas fotocatalíticas.

4.1. Síntesis de los semiconductores

- TiO₂ Sol-gel

El dióxido de titanio empleado en este trabajo fue sintetizado a través del procedimiento sol-gel¹⁰⁹. Para ello se utilizaron 26 ml de butóxido de titanio (Sigma-Aldrich) y 23 mL de butanol (Sigma-Aldrich) y se mezclaron en un matraz bola a temperatura ambiente. Para acelerar la hidrólisis, se adicionaron gota a gota 9 ml de agua a pH=3 (el pH se ajustó utilizando HNO₃), bajo agitación constante. La disolución obtenida se calentó a 70°C en un reflujo, por 24 horas. El sólido obtenido se secó en una mufla a 100°C durante 24 horas para eliminar los residuos de disolvente y posteriormente se calcinó para obtener la fase anatasa, a 500°C durante 3 horas, empleando una rampa de calentamiento de 2°C/min y atmosfera de aire. Al final de la síntesis se obtuvo un polvo blanco compuesto de aglomerados de nanopartículas de TiO₂.

- Ag₂O/TiO₂

La formación de la heteroestructura se llevó a cabo con el método de depósito-precipitación¹¹⁰. En este proceso se empleó dióxido de titanio (TiO₂) comercial Degussa P25 (51 m²/g, mesoporoso, 80% anatasa y 20% rutilo, pureza >99.5%), mientras que AgNO₃ y NaOH fueron usados como precursor de las nanopartículas Ag₂O y como agente precipitante, respectivamente. La cantidad apropiada de AgNO₃ se disolvió en un volumen de agua tridestilada dentro de un reactor de vidrio de doble cara con control de temperatura, empleando agitación magnética vigorosa. Posteriormente se adicionaron 3 g del soporte TiO₂

Degussa P25, formando una suspensión blanca que se mantiene en agitación durante unos minutos hasta su completa dispersión. El agente precipitante (0.05 M de NaOH) fue adicionado gota a gota hasta alcanzar pH de 9. Finalmente, se fijó la temperatura de la reacción en 80°C y se dejó en agitación durante 4 horas. El sólido material se recuperó mediante centrifugación a 10,500 rpm durante 5 minutos, mientras que el sobrenadante fue descartado. El sólido fue entonces lavado 4 veces con agua tridestilada (100 ml por cada gramo de soporte) y recuperado cada vez por centrifugación usando las condiciones antes descritas. Por último el material se secó a 80°C durante 2 horas y media en un horno de vacío (0.08 MPa). Las nanopartículas de óxido de plata fueron formadas mediante calcinación bajo atmósfera de aire, misma que consistió en una rampa de calentamiento de 2°C/min hasta llegar a los 150°C, permaneciendo constante a esta temperatura por un periodo de 3 horas¹¹¹. Después de la calcinación el material se guardó en condiciones de vacío y oscuridad.

4.2. Modificación superficial de la membrana PES con semiconductores

Las modificaciones de las membranas se realizaron mediante el ensamblaje del TiO₂ P25, TiO₂ sol-gel y Ag₂O/TiO₂ P25 empleando tres metodologías diferentes, las cuáles se describen a continuación.

- 1) Primera metodología: modificación superficial con nanopartículas de TiO₂ P25 y TiO₂ sol-gel. La membrana (15.7cm² de área) se colocó en agua destilada y agitación orbital (50 rpm) durante 2 horas para permitir la humectación de la membrana y promover la modificación superficial. Por otro lado, se preparó una suspensión de TiO₂; para esto se utilizaron dos concentraciones diferentes del semiconductor, la primera de 5 g/L y la segunda de 2.5 g/L. Cada cantidad de TiO₂ se dispersó en agua destilada (pH=5.6) mediante sonicación por 1 hora en un baño ultrasónico. Posteriormente la membrana se retiró del agua destilada y se puso en inmersión con 20 mL de la suspensión de TiO₂ en una caja petri por 3 horas en agitación orbital a 100 rpm. Por último, la membrana se lavó con agua destilada y se secó a 65°C por 1 hora⁹³.
- 2) Segunda metodología: modificación superficial con nanopartículas de TiO₂ P25. Para identificar el efecto del pH y el tiempo de contacto con las membranas, se prepararon suspensiones de TiO₂ P25 a diferentes pH (1, 3, 5 y 7), para esto se empleó una punta ultrasónica a 60% de amplitud. Posteriormente se colocaron 20 ml de la suspensión

de TiO₂ P25 (1g/L) en contacto con la membrana (15.7cm² de área) en una caja petri durante 5 minutos, 1 hora o 3 horas a 100 rpm en un agitador orbital. Las membranas se lavaron 3 veces por 30 minutos cada vez con agua destilada a 100 rpm en un agitador orbital y se dejaron secar a temperatura ambiente¹⁰².

- 3) Tercera metodología: modificación superficial con nanopartículas de Ag₂O/TiO₂ P25. Se prepararon suspensiones de Ag₂O/TiO₂ (1g/L) a diferentes pH (1, 3, 5 y 7), para esto se empleó un baño ultrasónico en el que se sonicaron las suspensiones por 20 minutos. De manera separada se colocaron 20 ml de la suspensión de TiO₂ en contacto con la membrana (15.7cm² de área) por 5 minutos en agitación orbital a 100 rpm. Las membranas se lavaron 3 veces por 30 minutos cada vez con agua destilada en un agitador orbital a 100 rpm y se dejaron secar a temperatura ambiente.

4.3. Caracterizaciones

- Espectroscopia Raman

El espectro Raman de los materiales TiO₂ P25 y TiO₂ sol-gel se obtuvo con el fin de confirmar la fase cristalina de las nanopartículas y la modificación superficial de las membranas. Esta prueba se realizó empleando un equipo Raman WITec en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE). Para ello, se utilizó un láser de 532 nm variando la potencia inicial, acumulaciones e intervalos de tiempo dependiendo de la muestra analizada. En el caso de las membranas modificadas se cortaron en tamaños apropiados y fueron adheridas a un portaobjetos con cinta doble cara para llevar a cabo esta caracterización. Variaciones en la potencia utilizada de algunos análisis se debieron mantenimiento en el equipo empleado.

- Adsorción física de nitrógeno

La adsorción física de nitrógeno se realizó para determinar el valor del área superficial para el TiO₂ P25 y el TiO₂ sintetizado mediante sol-gel, con el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) empleando un equipo un equipo Autosorb-1 Quantachrome Instruments, perteneciente al laboratorio de nanotecnología ambiental (LUNA) en el Instituto de Ciencias y tecnología (ICAT). Se tomaron 250 mg de muestra, los cuales fueron desgasificados al vacío. El proceso de adsorción-desorción de N₂ se llevó a una temperatura de -196 °C. Por otro lado, la determinación del área superficial de las membranas se realizó empleando el mismo método,

a partir de 220 mg de muestra, la cual fue previamente secada a 65°C durante una hora y cortada en pedazos apropiados para la medición.

- Ángulo de contacto

Las mediciones de ángulo de contacto se realizaron para evaluar la hidrofiliidad de la membrana antes y después de la modificación superficial. Para ello, se adhirió 1 cm² de membrana a un soporte de vidrio con cinta doble cara. La medición se realizó a través de la técnica de gota sésil, empleando un equipo DSA II (Krüss, Alemania) en el Instituto Leibniz de modificación de superficies (IOM) en Leipzig, Alemania. Una gota de dos microlitros fue colocada en la membrana con ayuda de una micro jeringa. El equipo registra un video de la prueba a partir del cual se obtiene el valor del ángulo de contacto.

- Espectroscopía UV-Vis

El valor de la brecha prohibida de cada semiconductor con el que se modificó la membrana fue calculado utilizando los espectros obtenidos mediante reflectancia difusa en un intervalo de 200-800 nm. Las mediciones se obtuvieron en un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 5000 con un accesorio Praying Mantis de la marca Agilent Technologies en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE). Para obtener el valor de la brecha prohibida de los materiales se utilizó la aproximación de Tauc.

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n$$

Donde α es el coeficiente de absorción, hv es la energía del fotón incidente, A es un coeficiente de proporcionalidad, E_g la brecha prohibida del material y n es un factor que depende del tipo de transiciones electrónicas, tomando un valor de 1/2 para transiciones directas permitidas y un valor de 2 para transiciones indirectas permitidas. Con la función de reemisión de Kubelka-Munk se puede relacionar esta ecuación con la reflectancia difusa $F(R)$ para la medición de la brecha prohibida en polvos, obteniendo la siguiente ecuación, con la cual al realizar una gráfica de $(F(R)hv)^n$ contra la energía de los fotones hv es posible conocer el valor aproximado del E_g :

$$F(R)hv = A(hv - E_g)^n$$

Graficando $(F(R)hv)^{1/n}$ contra la energía de los fotones hv es posible obtener el valor de E_g .

La actividad fotocatalítica de la membrana prístina y las membranas modificadas se evaluó midiendo el porcentaje de degradación de azul de metileno. La degradación de azul de metileno de las membranas modificadas con la primera metodología fue seguida mediante un espectrofotómetro UV-Vis Infinite M2 (Tecan Group Ltd; Switzerland) a una longitud de onda de 660 nm en el Instituto Leibniz de modificación de superficies (IOM) en Leipzig, Alemania. La degradación de azul de metileno de las membranas modificadas mediante la segunda metodología y tercera metodología se evaluó en un intervalo espectral de 200-800 nm en un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 5000 de la marca Agilent Technologies Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE).

- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La cantidad de titanio en la superficie de las membranas modificadas se evaluó mediante la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y se llevó a cabo en un equipo Axis Ultra (Kratos Analytical Ltd., Manchester; UK) en el Instituto Leibniz de modificación de superficies (IOM) en Leipzig, Alemania. Se empleó un cátodo Al K α monocromático, la fuente de rayos X emplea 150 W de potencia y 40 eV de energía de paso.

- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de la membrana prístina y las membranas modificadas en superficie con las nanopartículas de TiO₂ fue analizada utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) Zeiss Ultra 55, en el Instituto Leibniz de modificación de superficies (IOM) en Leipzig, Alemania. Con el fin de disminuir la capacidad aislante de las membranas, les fue realizado un recubrimiento con oro mediante la técnica de pulverización catódica.

- Análisis termogravimétricos (TGA)

Los análisis de termogravimetría (TGA) de la primera metodología se realizaron en un equipo Perkin Elmer Pyris en el Instituto Leibniz de modificación de superficies (IOM) en Leipzig, Alemania. Para esta medición se utilizaron 50 mg de la membrana cortada en tamaños apropiados, el análisis se llevó a cabo en una atmosfera de aire, en un rango de temperatura de 20°C a 900°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min.

Los análisis de termogravimetría (TGA) de la segunda metodología se realizaron en una termobalanza TA instrument Q500, la muestra se calentó usando una rampa de 10°C/min entre temperatura ambiente y 800 °C, bajo una atmósfera saturada de nitrógeno (60ml/min).

- Efecto de la irradiación de luz UV-A a membranas

La estabilidad de la membrana, en términos de desgaste por irradiación, se evaluó mediante irradiación con luz UV de 365 nm. Para ello las membranas, se cortaron en trozos de 1 cm² y se pegaron sobre un filtro por donde se bombeó agua destilada hasta un matraz de 3 bocas, como se observa en la Figura 4.1. Este experimento se realizó durante cinco días consecutivos, y posteriormente la superficie de las membranas fue analizada por SEM para evaluar los posibles efectos de degradación. En el caso de las membranas modificadas en superficie, la irradiación con luz UV permitió evaluar el daño en la membrana por ataque oxidativo de radicales libres producidos por la foto excitación de las nanopartículas depositadas en superficie.

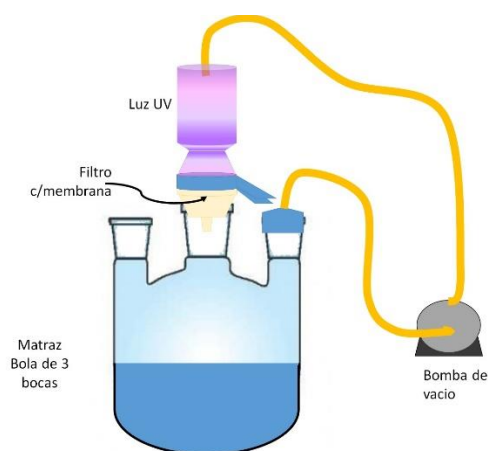


Figura 4.1. Esquema del sistema de filtración donde se evalúa el daño a las membranas debido a la producción de radicales hidroxilo.

- Dispersión de luz dinámica (DLS)

El tamaño hidrodinámico de partícula se obtuvo mediante la dispersión de luz dinámica. Las mediciones se llevaron a cabo en un equipo Zetasizer Nano-ZS90 (Malvern). Las muestras fueron preparadas suspendiendo TiO₂ P25 (1 g/L) en agua a los diferentes pH analizados

(1,3,5,7) empleando una punta ultrasónica que inmediatamente se diluían en agua hasta obtener una concentración final de (0.01 g/L).

4.4. Pruebas de fotocatalisis y filtración

- Degradación de azul de metileno

La actividad fotocatalítica de las membranas modificadas se evaluó siguiendo la degradación de la molécula azul de metileno. Para conocer la efectividad de las membranas modificadas para degradar la molécula, primero se evaluó la adsorción del azul de metileno en la membrana prístina y en las membranas modificadas, así como la degradación fotocatalítica.

Para todos los ensayos se preparó una disolución de 12 ppm de la molécula modelo, mientras que la membrana fue empleada en forma de círculos de 2.5 cm de diámetro, con un orificio central de 1 cm de diámetro (2.36 cm^2 de área total) y fueron adheridas a una placa de 6 pocillos con cinta doble cara (Figura 4.2). Antes de iniciar las pruebas de fotocatalisis, las membranas se dejaron agitando en oscuridad por 30 minutos para obtener el equilibrio de adsorción. Se realizaron pruebas con diferentes fuentes de luz, la primera fue una lámpara en tubo Heraeus Original Hanau Suncare en la región UV-A (365 nm) del espectro con una densidad de radiación de 7.6 mW cm^{-2} y la segunda fue una lámpara de Xenon Phillips de 25 W con un rango de longitud de onda de 350 a 700 nm como luz solar simulada se puede ver el espectro en la sección de anexos en la Figura 8.1.

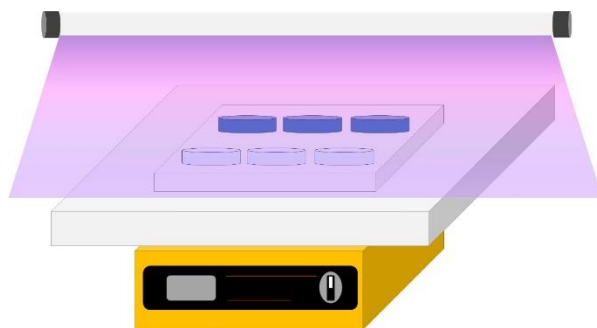


Figura 4.2. Esquema de sistema de reacción.

- Evaluación de la filtración de agua destilada con las membranas (Flux)

Para evaluar la capacidad de filtración de las membranas, se empleó una unidad de filtración de flujo cruzado a escala laboratorio, diseñada para evaluar el rendimiento de membranas de lámina plana marca Sterlitech en procesos de filtración. La celda de filtración es de acrílico con un área activa de 140 cm² y un volumen de retención de 70 ml. La presión máxima que soporta la celda de filtración es de 27 bar permitiendo trabajar en rangos de presión de microfiltración hasta ósmosis inversa dependiendo de la membrana empleada. La Figura 4.3 muestra el diseño de filtración utilizado para llevar a cabo los experimentos de evaluación de flux en la membrana prístina y las membranas modificadas. Las pruebas de filtración se realizaron con agua destilada con un flujo de 528 ml/min y una presión inicial de 0.5 bar. Las pruebas de filtración tuvieron una duración de 3 horas con una estabilización inicial de 30 min, se tomaron los datos del flujo del permeado y del rechazo así como la presión, cada media hora.

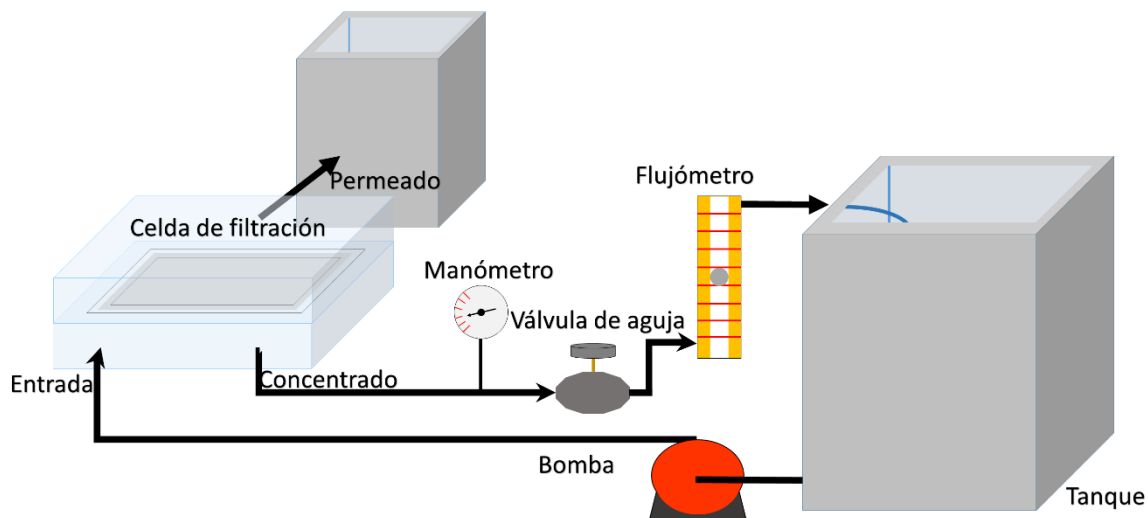


Figura 4.3. Esquema del sistema de filtración con membranas.

- Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

Para establecer la capacidad de las nanopartículas de TiO₂ de mantenerse unidas a la membrana se cuantifico el contenido de Ti mediante el análisis elemental en diferentes muestras. Se hicieron evaluaciones bajo dos diferentes condiciones: filtración y fotocátalisis. En la primera, se tomaron alícuotas en el sistema de filtración mostrado en la Figura 4.3. Para ello, la membrana fue colocada en el sistema con un flujo de agua destilada de 528 ml/min y

una presión inicial de 0.5 bar. Durante el ensayo se tomaron alícuotas de 10 ml empleadas para el análisis elemental por la técnica ICP-OES; cada ensayo de filtración tuvo una duración de 3 horas. Para el análisis de ICP-OES, se usaron 10 ml de la muestra la cual se filtró y se aforó a un volumen final de 50 ml (concentración de 10% de ácido v/v). Posteriormente, la composición elemental de las muestras se analizó en un equipo Optima 8300, con una curva de calibración del analito en HNO₃ al 5%. Para evaluar la unión de las nanopartículas de TiO₂ en una reacción de fotocatalisis realizada mediante la metodología mostrada en la Figura 4.2, se tomaron alícuotas de 10 ml cada 30 minutos durante los 120 minutos de reacción de degradación de azul de metileno.

- Evaluación de la filtración de una disolución de albúmina de suero bovino (BSA) con las membranas (Flux)

Se evaluó la capacidad de filtración de las membranas en una unidad de filtración de flujo cruzado a escala laboratorio (Sterlitech) mostrada en la Figura 4.3. Las pruebas de filtración se realizaron con una disolución de la macromolécula modelo albúmina de suero bovino (BSA) para imitar el impacto de las proteínas en el rendimiento de las membranas en filtración. La concentración empleada es de 1 g/L a pH=7 con un flujo de 528 ml/min y una presión inicial de 0.5 bar. Las pruebas de filtración tuvieron una estabilización inicial de 30 min y posteriormente 3 horas de filtración, cada media hora se tomaron los datos del flujo del permeado y del rechazo así como la presión.

Capítulo quinto: Resultados y discusión.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la parte experimental y se discute su utilidad para el cumplimiento de los objetivos antes expuestos. Inicialmente se presentan las caracterizaciones de los materiales de referencia para posteriormente mostrar los resultados de las membranas modificadas con semiconductores y su evaluación en reacciones de fotocatalisis y filtración.

5.1. Resultados de la caracterización de TiO₂ P25, TiO₂ sol-gel y membrana PES.

- Espectroscopia Raman.

La caracterización por espectroscopía Raman de los materiales TiO₂ P25, TiO₂ sol-gel y membrana de polietersulfona (PES) se realizó para identificar las señales de referencia de los materiales por separado y posteriormente relacionar las señales encontradas en las membranas modificadas en superficie.

En este sentido, el espectro Raman del TiO₂ P25 es mostrado en la Figura 5.1, el cual fue obtenido con una potencia de 22.6 μm , un tiempo de integración de 5 segundos y 5 acumulaciones. El material analizado presenta las fases anatasa y rutilo lo cual es esperado para el material comercial P25 dadas sus especificaciones. Las señales en 141.7, 194.2, 396.3, 516.2 y 639.1 cm^{-1} corresponden a la fase anatasa, mientras que el recuadro muestra las señales con valores en 447.2 y 611.9 cm^{-1} que corresponden a la fase rutilo coincidiendo con valores antes reportados¹¹².

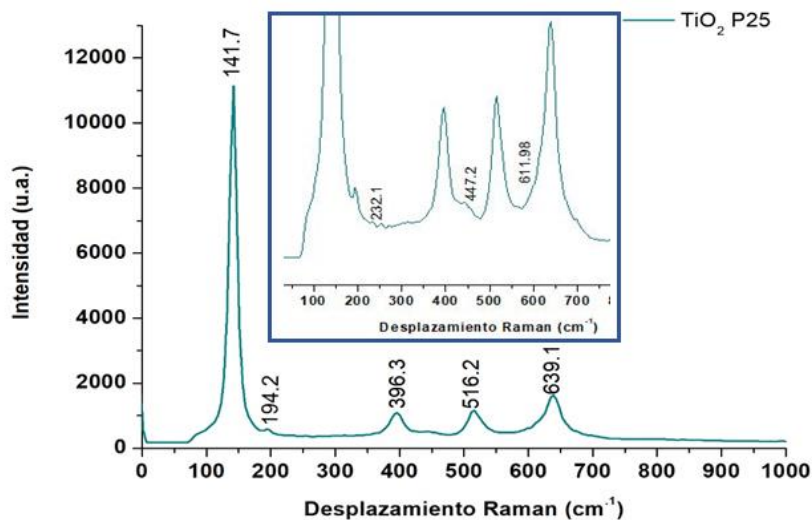


Figura 5.1 Espectro Raman del material TiO₂ P25.

El espectro Raman mostrado en la Figura 5.2 corresponde al material TiO_2 sintetizado mediante el método sol-gel. Las mediciones se realizaron con una potencia de $3.4\mu\text{W}$, un tiempo de integración de 5 segundos y 5 acumulaciones. En el espectro se pueden ver únicamente las 5 señales correspondientes a la fase anatasa en 141.7 , 194.2 , 396.3 , 516.2 y 639.1 cm^{-1} . A través de un acercamiento del espectro, en el recuadro se puede observar la ausencia de las señales de rutilo indicando que el método de síntesis tiende a formar la fase anatasa^{113 114}.

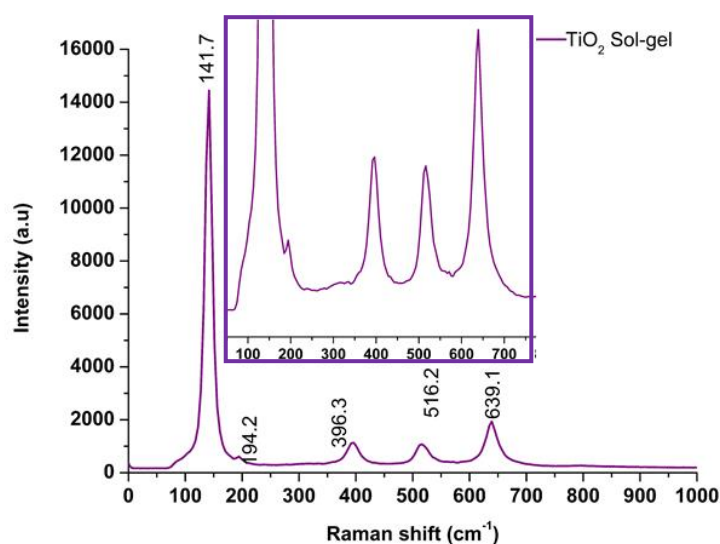


Figura 5.2. Espectro Raman del material TiO_2 sol-gel.

En la Figura 5.3 se muestra el espectro de Raman correspondiente a la membrana PES sin modificación. Las principales bandas encontradas fueron en 787 cm^{-1} que corresponde a la vibración simétrica de estiramiento C-S-C, así como la banda en 1071 cm^{-1} , asignada a la vibración simétrica de estiramiento del SO_2 . La señal centrada en 1148 cm^{-1} corresponde al modo de respiración en el anillo de benceno acoplado con movimientos C-S y C-O, en tanto que las señales en 1582 cm^{-1} y 1598 cm^{-1} son indicativas de la vibración del anillo de benceno en el plano. Por último, la señal en 3067 cm^{-1} es debida a la vibración del estiramiento aromático C-H¹⁰¹.

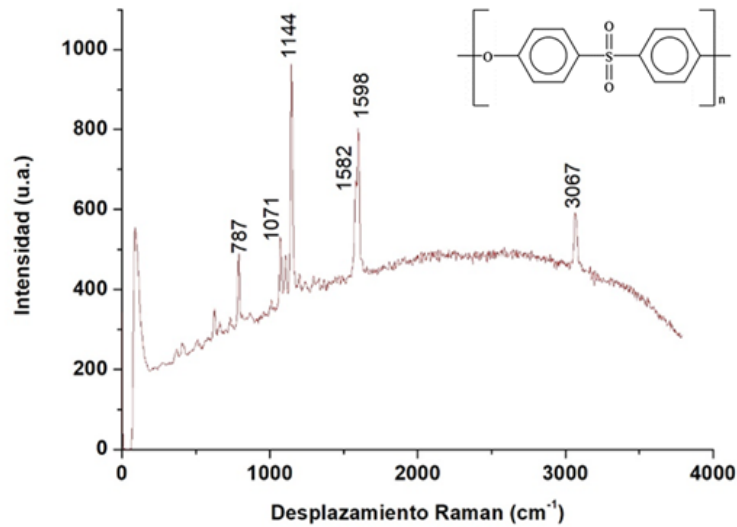


Figura 5.3. Espectro Raman de la membrana de polietersulfona (PES).

- Ángulo de contacto

El ángulo de contacto de la membrana PES prístina presentó un valor de $46.92^\circ \pm 0.8$ en la cara superior, y de 49.89 ± 1.08 en la cara inferior. Estos valores sugieren que la membrana puede ser catalogada como hidrófila, lo cual es contrastante con lo reportado en la literatura para este tipo de membranas que presentan un comportamiento hidrofóbico¹¹⁵.

- Adsorción física de nitrógeno

El área superficial de los materiales TiO₂ P25, TiO₂ sol-gel y la membrana de polietersulfona (PES), fue determinada mediante la adsorción física de nitrógeno empleando el método de Brunauer-Emmet-Teller (BET). Los valores obtenidos para cada material se muestran en la Tabla 5.1. Mientras que el material TiO₂ P25 presentó un valor de área superficial mayor a los 50 m²/g, el TiO₂ sintetizado vía sol-gel resultó con un área menor. Ello se debe al método de síntesis empleado para cada material, y ha sido previamente reportado por varios autores. En el caso del área superficial de la membrana PES, se encontraron valores de área notablemente bajos, coincidiendo con lo reportado en la literatura¹¹⁶.

Tabla 5.1. Valores del área superficial para los materiales TiO₂ P25, TiO₂ sol-gel y la membrana PES.

Material	TiO ₂ P25	TiO ₂ sol-gel	Membrana polietersulfona (PES)
Área Superficial (m ² /g)	51.8	31.34	21.38

- Microscopía electrónica de barrido

La membrana empleada en este trabajo tiene una estructura de poro asimétrica lo que es asociado a que la porosidad de la membrana varía de una cara a otra, de modo que las aberturas más grandes se encuentran en una cara, en tanto que las aberturas más pequeñas se hallan en el lado opuesto. Para el desarrollo de este trabajo el lado de la membrana con los poros más grandes fue seleccionado para ser modificado con semiconductores y para efectos de este trabajo se le llamará «lado superior»; este lado de la membrana estará expuesta al influente; el proveedor indica un tamaño promedio de poro de 0.03 μm. Los poros más pequeños de la membrana estarán del lado del efluente buscando que cualquier contaminante que pueda pasar la superficie de la membrana sea atrapado antes de salir por el lado inferior de la misma. La Figura 5.4 muestra las micrografías SEM obtenidas para ambos lados de la membrana, observándose claramente la diferencia entre los tamaños de poro.

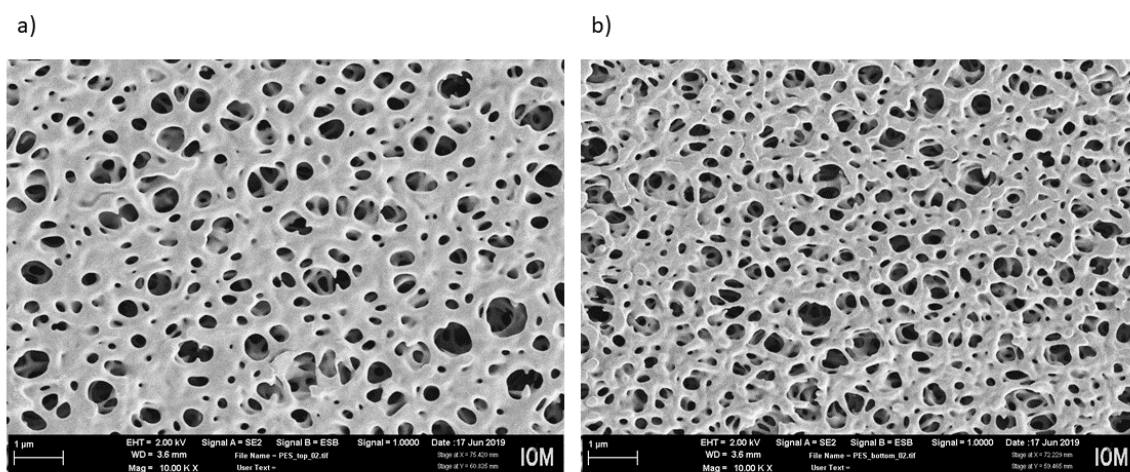


Figura 5.4. Micrografía SEM de la membrana PES sin modificación, a) lado superior y b) lado inferior. La magnificación de ambas imágenes fue 10.00 K X.

- Espectroscopia UV-Vis.

La determinación del valor de brecha prohibida fue realizada para los materiales TiO₂ P25, TiO₂ sol-gel mediante la aproximación de Tauc. Todos los materiales mostraron una brecha prohibida indirecta característica del semiconductor TiO₂¹¹⁷. Los valores encontrados numéricamente son mostrados en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Valores de brecha prohibida de los semiconductores basados en TiO₂.

TiO ₂ P25	TiO ₂ sol-gel
3.13 eV	3.2 eV

5.2. Resultados del efecto de la concentración de las suspensiones de TiO₂ sobre las membranas modificadas

Como se ha detallado en el capítulo anterior, se emplearon diferentes metodologías para la modificación de la superficie de las membranas de PES con nanopartículas basadas en TiO₂. Las características de las membranas modificadas con la primera metodología se evaluaron mediante la medición del ángulo de contacto, SEM, TGA, XPS, ICP-OES, producción de radicales hidroxilos y actividad fotocatalítica la cual fue realizada empleando una lámpara que emite luz en la región de luz UV-A para asegurar que la activación del TiO₂ se estuviera llevando a cabo, además se evaluó el flux del sistema de filtración empleando la membrana prístina y modificadas.

En este sentido, y para determinar si la concentración en suspensión del semiconductor tiene un efecto en la cantidad de material que se adhiere a la membrana, éstas fueron puestas en contacto con suspensiones de TiO₂ sol gel o TiO₂ P25 con concentraciones de 2.5 g/L o 5 g/L. En el caso del TiO₂ sintetizado vía sol-gel la membrana nombrada M1 sol-gel se mantuvo con una concentración en la suspensión del semiconductor de 2.5 g/L y la membrana nombrada M2 sol-gel con una concentración de 5 g/L, mientras que para el material TiO₂ P25 la membrana modificada con una concentración de 2.5 g/L de TiO₂ fue nombrada M3 P25 y con una concentración de 5g/L fue nombrada M4 P25.

- Espectroscopia Raman

Mediante la espectroscopia Raman se determinó la presencia de TiO_2 en la superficie de la membrana. Para ello, primero se obtuvieron diversos espectros puntuales en la membrana sin modificación y después de membranas modificadas superficialmente. La Figura 5.5 muestra los resultados obtenidos para cada membrana. El espectro de la membrana prístina no muestra señal alguna entre $140\text{-}142\text{ cm}^{-1}$ debido a la ausencia de TiO_2 .

En las membranas modificadas en superficie con TiO_2 sintetizado mediante la técnica sol-gel, se encontró algo similar, la membrana M1 sol-gel presenta un pequeño hombro que podría atribuirse a la primera señal correspondiente a TiO_2 y en el caso de la membrana M2 sol-gel se observó claramente un pico en 137 cm^{-1} correspondiente a la señal del TiO_2 . En el caso de las membranas modificadas con TiO_2 P25, la señal característica del TiO_2 en 141.7 cm^{-1} sufrió un desplazamiento en comparación con la del semiconductor en polvo. La membrana M4 P25 claramente mostró un pico correspondiente a TiO_2 en 135 cm^{-1} , en tanto que para la membrana M3 P25 solo se observó un ligero hombro en el primer pico, lo que podría estar relacionado con una menor cantidad de nanopartículas de TiO_2 en la superficie de la membrana.

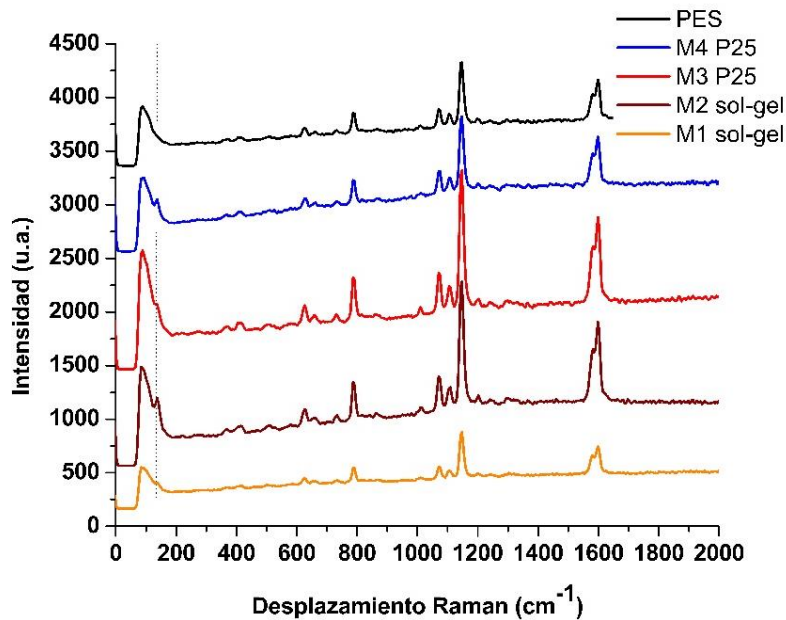


Figura 5.5. Espectros Raman de la membrana PES y las membranas modificadas M1 sol-gel (2.5 g/L), M2 sol-gel (5 g/L), M3 P25 (2.5 g/L) y M4 P25 (5 g/L).

Los espectros mostrados son puntuales, por lo que se procedió a hacer mapeos Raman para conocer la homogeneidad de la presencia de TiO_2 sobre las membranas M2 sol-gel y M4 P25.

La Figura 5.6 muestra el mapeo Raman de la membrana M4 P25. Los puntos amarillos de la Figura 5.6 a), corresponden al pico hallado en 144 cm^{-1} perteneciente a la señal más intensa del TiO_2 P25. Como se muestra en el gráfico b) de la Figura 5.6, la tonalidad más oscura de la imagen del mapeo corresponden a señales de la membrana PES. El mapeo muestra que los puntos amarillos de TiO_2 no están distribuidos de manera homogénea a lo largo de la membrana, lo que dificulta que el microscopio pueda detectar fácilmente los cúmulos de partículas del semiconductor en la superficie de la membrana.

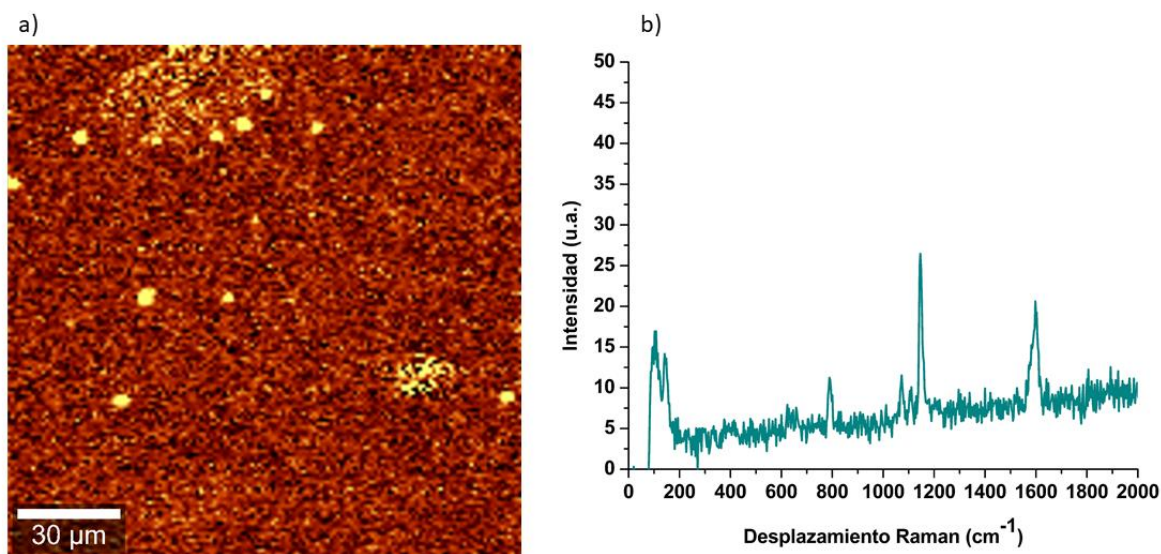


Figura 5.6. a) Mapeo Raman de la membrana M4 P25 y b) espectro Raman de uno de los puntos amarillos.

La Figura 5.7 corresponde a la membrana modificada en superficie con nanopartículas de TiO_2 sintetizadas mediante el método sol-gel (M2 sol-gel). En comparación con la Figura 5.6, se observa que los puntos amarillos son menos abundantes y más grandes, por lo que sugiere que la forma en que se deposita el TiO_2 P25 y el TiO_2 sintetizado vía sol-gel es diferente. El TiO_2 sintetizado mediante sol-gel queda unido a la membrana en aglomeraciones de nanopartículas más grandes lo que estaría en concordancia con la disminución de la fluorescencia de dicha membrana.

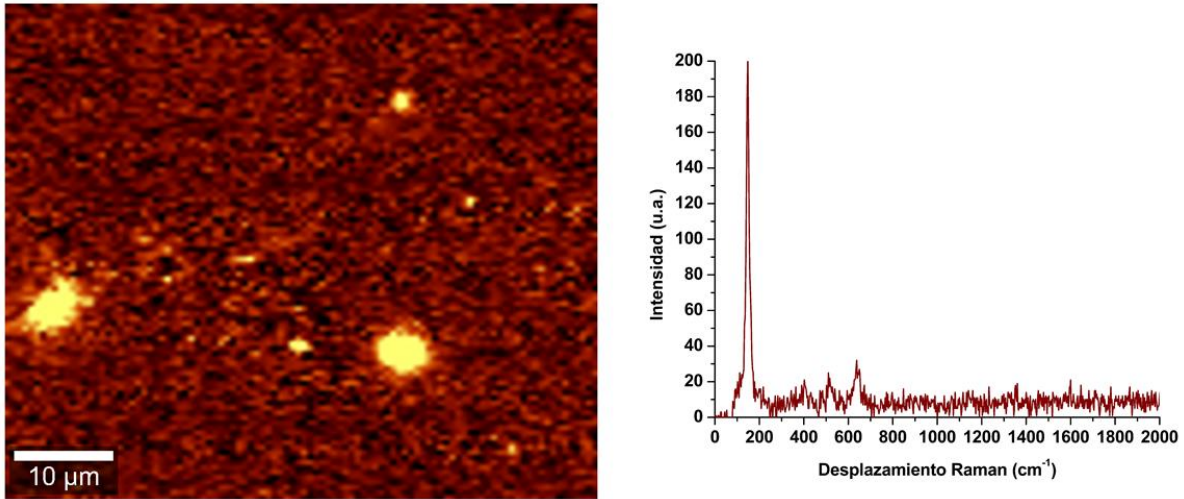


Figura 5.7. Mapeo Raman de la membrana M2 sol-gel (a) y espectro Raman de uno de los puntos amarillos (b).

Los dos mapeos Raman muestran que el TiO_2 no está disperso homogéneamente en la membrana y que en el caso del TiO_2 sol-gel presenta mayor aglomeración de las nanopartículas. El depósito heterogéneo de las nanopartículas de TiO_2 sobre las membranas de polietersulfona trae como desventaja una actividad fotocatalítica dispar, concentrada en solo algunos puntos de la superficie de la membrana. Adicionalmente, la presencia de las aglomeraciones puede generar la liberación de nanopartículas del semiconductor en el proceso de filtrado ya que no tienen una unión estable con la membrana¹⁰². Otro inconveniente implica que las aglomeraciones pueden cambiar la rugosidad de la membrana, afectando su ángulo de contacto y por tanto la capacidad hidrofílica de las mismas.

- Ángulo de contacto

La hidrofiliidad de una membrana puede ser benéfica para los procesos de remoción de contaminantes del agua por filtración. En este trabajo se busca que la membrana modificada pueda mantener un flux estable durante más tiempo, una mayor humectabilidad llevando a un aumento en la capacidad de permear agua y rechazar a los contaminantes⁵⁰. La Tabla 5.3 muestra los resultados de las mediciones del ángulo de contacto para las cuatro membranas modificadas con TiO_2 sol-gel y TiO_2 P25. Todas las membranas modificadas presentan un ángulo de contacto mayor al de la membrana PES prístina, siendo las de mayor ángulo las membranas M1 y M2 sol-gel. Estos resultados indican que las membranas pierden hidrofiliidad al ser modificadas en superficie, lo cual se debe a las aglomeraciones de TiO_2

en la superficie modificando la rugosidad superficial de la membrana. Se ha reportado que el ángulo de contacto es afectado de manera significativa por la rugosidad que presentan los materiales. En el caso de las membranas se sabe que un aumento en la rugosidad puede modificar su ángulo de contacto pero no necesariamente su capacidad de humectación¹¹⁵.

Aun cuando investigaciones anteriores mencionan que la capacidad hidrofílica del depósito de nanopartículas de TiO₂ provoca la disminución del ángulo de contacto en membranas PES⁴², el ángulo de contacto encontrado para las membranas modificadas sigue estando dentro del rango hidrofílico (<90°), por lo que se espera que no tenga un efecto negativo notorio al medir el flux empleando agua destilada.

Tabla 5.3. Ángulo de contacto (°) de la membrana PES, M1 sol-gel(2.5 g/L), M2 sol-gel (5 g/L), M3 P25 (2.5 g/L) y M4 P25 (5 g/L).

Muestra	PES	M1 sol-gel	M2 sol-gel	M3 P25	M4 P25
Lado superior	46.92 ± 0.8	70.87 ± 0.98	73.33 ± 0.35	65.54 ± 0.88	66.57 ± 1.36
Lado inferior	49.89 ± 1.08	72.73 ± 2.51	77.43 ± 2.01	76.7 ± 1.58	77.06 ± 2.25

- Adsorción física de nitrógeno

Con el fin de determinar el efecto que tiene el depósito de nanopartículas de TiO₂ sobre las propiedades texturales de la membrana de PES, se determinó el área superficial específica de las membranas PES modificadas con TiO₂ P25 y TiO₂ sol-gel mediante la adsorción física de nitrógeno. La Tabla 5.4 muestra que las membranas modificadas superficialmente con nanopartículas de TiO₂ P25 (M3 y M4 P25) muestran un ligero aumento del área superficial; mientras que al ser modificadas con nanopartículas de TiO₂ sol-gel (M1 y M2 sol-gel) el área superficial se ve disminuida. Este comportamiento podría estar relacionado con el bloqueo de poros de la membrana por las aglomeraciones de nanopartículas de TiO₂ como se observaron en los mapeos Raman.

No obstante, la diferencia de área superficial entre las membranas modificadas con TiO₂ P25 y TiO₂ sol-gel cuando se compararan diferentes concentraciones de TiO₂ del mismo tipo, no

es posible observar una diferencia significativa de área entre ellas. Estos resultados permiten afirmar que la concentración de TiO₂ en la suspensión con la que se modifica la membrana, no afecta significativamente la cantidad de nanopartículas depositadas sobre la membrana, sino es la cantidad de enlaces posibles en la membrana los que permiten la unión de las nanopartículas de TiO₂.

Tabla 5.4. Área superficial de las membranas modificadas en superficie.

Material	TiO₂ P25	PES	TiO₂ sol-gel	M3 P25	M4 P25	M1 sol-gel	M2 sol- gel
Área Superficial (m²/g)	51.8	21.38	31.34	22.42	21.66	20.61	19.71

- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La Tabla 5.5 muestra los resultados obtenidos mediante la técnica de XPS, en la cual se observa la cantidad de Ti (% peso) en la superficie de cada membrana modificada.

Las membranas M4 P25 y M2 sol-gel presentan un mayor contenido de Ti (% peso) en la superficie en comparación con las membranas M3 P25 y M1 sol-gel respectivamente. Los resultados también demuestran que entre las membranas modificadas con el mismo tipo de TiO₂, no existe una diferencia grande de la concentración de Ti (% en peso) que se encontró en la superficie de las membranas. De modo que, se indica nuevamente la posibilidad de que variar la concentración de TiO₂ en la suspensión con la que se modifica a la membrana no tiene un efecto considerable en la cantidad de nanopartículas que se unen a la membrana. Cabe recordar que la técnica de XPS realiza un análisis superficial y la medición de la cantidad de Ti (%) puede verse afectada por diversos factores como la rugosidad de la membrana o la porosidad.

Tabla 5.5 . Concentración de Ti (% en peso) en el lado superior de las membranas modificadas superficialmente con TiO₂ P25 y TiO₂ sol-gel.

Muestra	M3 P25	M4 P25	M1 sol-gel	M2 sol-gel
Contenido	3.13 %	4.02 %	2.0 %	3.18 %

- Microscopía electrónica de barrido

La Figura 5.8 muestra las micrografías SEM de ambos lados de las membranas M3 P25 y M4 P25. Se puede observar que las nanopartículas de TiO₂ están distribuidas sobre toda la membrana, esto sugiere que no existe un cambio observable mediante esta técnica al variar la concentración de TiO₂ en la suspensión usada en la síntesis.

Hasta ahora no se ha reportado el efecto que tiene la concentración del TiO₂ en suspensiones al hacer una modificación de autoensamblaje. Las caracterizaciones como ángulo de contacto, XPS y SEM sugieren que en este tipo de modificación superficial la concentración de TiO₂ en las suspensiones con las que se modifica la membrana no tiene un efecto relevante y se debe de estudiar cuáles son los factores que en realidad impactan en la unión de las nanopartículas a la membrana.

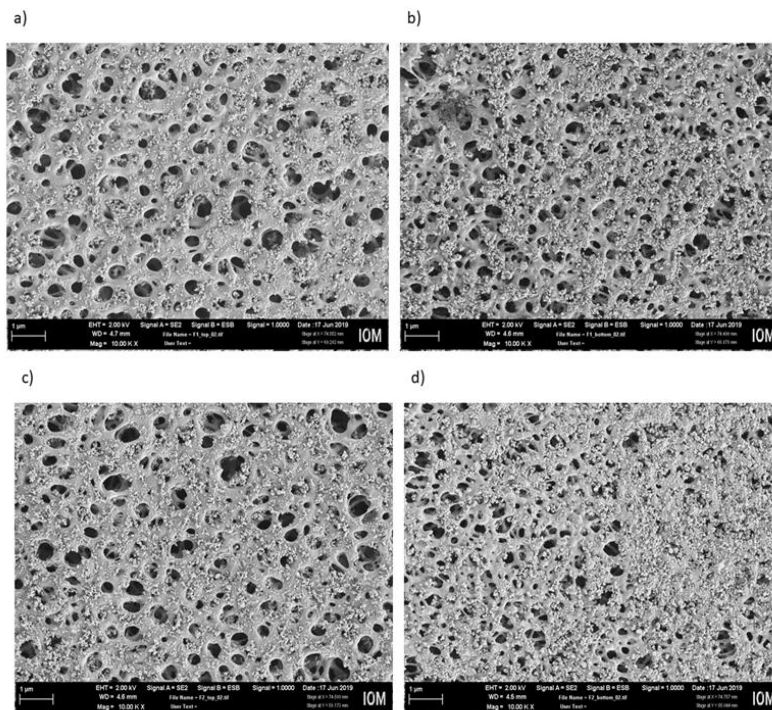


Figura 5.8. Micrografías SEM de las membranas M3 P25 y M4 P25, a) lado superior de la membrana M3 P25, b) lado inferior de la membrana M3 P25, c) lado superior de la membrana M4 P25 y d) lado inferior de la membrana M4 P25.

La Figura 5.9 muestra las micrografías obtenidas para las membranas M1 sol-gel y M2 sol-gel. En estas imágenes se puede apreciar la aglomeración de las nanopartículas de TiO_2 , lo cual confirma lo encontrado en la caracterización por espectroscopia Raman y la disminución del área superficial en estas membranas en comparación con la membrana PES prístina.

Es importante mencionar que la formación de aglomerados de TiO_2 sintetizado mediante sol-gel puede disminuir la estabilidad en la unión de las nanopartículas del semiconductor en la membrana, provocando la posible liberación del TiO_2 durante el proceso de filtración debido a la presión empleada. Asimismo, la presencia de cúmulos de nanopartículas puede disminuir la eficiencia de la fotocatalisis, al no permitir una adsorción eficiente de los contaminantes en las nanopartículas¹¹⁸, al mismo tiempo que se presenta una ineficiente absorción de fotones. Esto podría verse reflejado en las reacciones fotocatalíticas, las cuales posiblemente tengan menor eficiencia en comparación con las membranas modificadas superficialmente con TiO_2 P25.

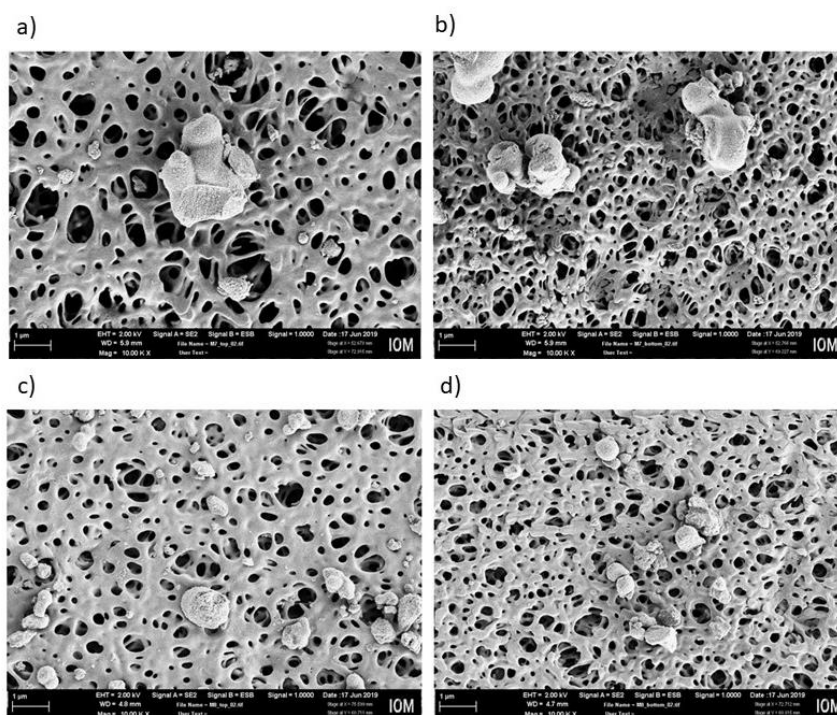


Figura 5.9. Micrografías SEM de a) lado superior de la membrana M1 sol-gel, b) lado inferior de la membrana M1 sol-gel, c) lado superior de la membrana M2 sol-gel y d) lado inferior de la membrana M2 sol-gel.

- Análisis termogravimétricos (TGA)

Con el fin de conocer con mayor detalle tanto la proporción de nanopartículas de TiO_2 depositadas en las membranas modificadas como el impacto que tienen en la estabilidad térmica de la membrana, se realizó un análisis termogravimétrico a cada material modificado en superficie.

La Figura 5.10 muestra el resultado obtenido para las membranas modificadas con nanopartículas de TiO_2 P25 y TiO_2 sol-gel. Es claro que la temperatura de descomposición de las membranas incrementa con el depósito de las nanopartículas de TiO_2 , lo que es evidencia del incremento de la estabilidad térmica de las membranas como efecto de su modificación en superficie.

A partir de la Figura 5.10 a) se obtuvo que la membrana M1 sol-gel tiene un contenido ligeramente mayor en peso de TiO_2 que la membrana M2 sol-gel. En el caso de las membranas M3 P25 y M4 P25 sucedió de manera similar, la membrana M3 P25 presentó un contenido levemente mayor. Es importante mencionar, que los resultados obtenidos mediante esta caracterización difieren a los resultados de XPS ya que esta última, es una técnica que solo evalúa contenido en la superficie, en tanto que TGA es una técnica de caracterización de bulto. Esta técnica mostró que una menor concentración de nanopartículas de TiO_2 en la suspensión con la que se modifica a la membrana, permite una mayor unión de nanopartículas en toda la membrana contemplando a aquellas nanopartículas que se encuentran en ambos lados; sin embargo, fotocatalíticamente podría no representar un beneficio pues solo uno de los lados de la membrana es el encargado de hacer la degradación del contaminado adsorbido.

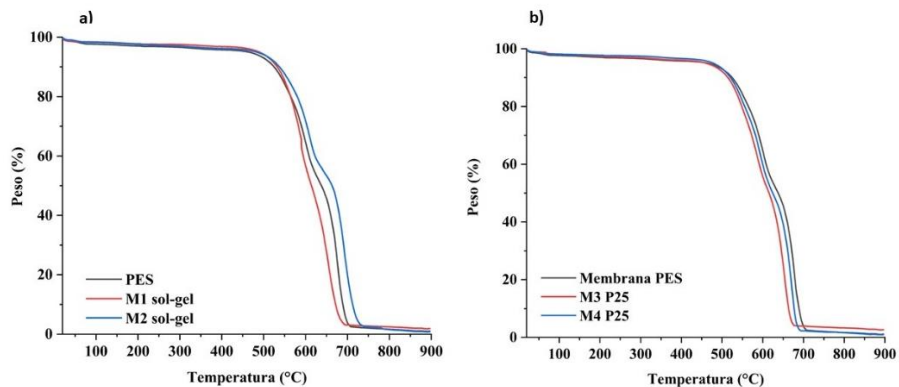


Figura 5.10. Curvas del análisis termogravimétrico de las membranas modificadas con a) TiO_2 P25 y b) TiO_2 sol-gel.

- Efecto de la irradiación con luz UV-A a las membranas

Debido a que las nanopartículas de TiO_2 son foto excitadas mediante la irradiación con luz UV-A, produciendo especies altamente oxidantes –como el radical $\cdot\text{OH}$ –, se decidió evaluar el impacto que estos radicales libres tienen en la membrana que soporta al semiconductor. Otros trabajos han reportado que las membranas PES presentan un menor daño por irradiación con luz UV en comparación con otras membranas¹¹⁹. No obstante, ello no implica que la membrana sea capaz de resistir la irradiación constante con luz UV, por lo que con el tiempo puede verse deteriorada. A causa de esto, se evaluó la capacidad de la membrana PES prístina a resistir la irradiación con luz UV-A, para posteriormente evaluar el efecto de la presencia del semiconductor en las membranas modificadas cuando son expuestas a la misma irradiación.

La Figura 5.11 muestra la estructura de la membrana PES prístina, posterior a haber sido expuesta a la radiación UV-A ($\lambda = 365 \text{ nm}$) durante 5 días bajo un flujo de agua. Si se compara esta micrografía SEM con la que se obtuvo de la membrana PES prístina sin ningún tipo de modificación (Figura 5.4), es posible observar que no existe un cambio significativo entre ellas. Lo que permite inferir que no se provoca un daño apreciable en la superficie de la membrana durante este proceso, por lo que es una membrana adecuada para emplearse en fotocatalisis.

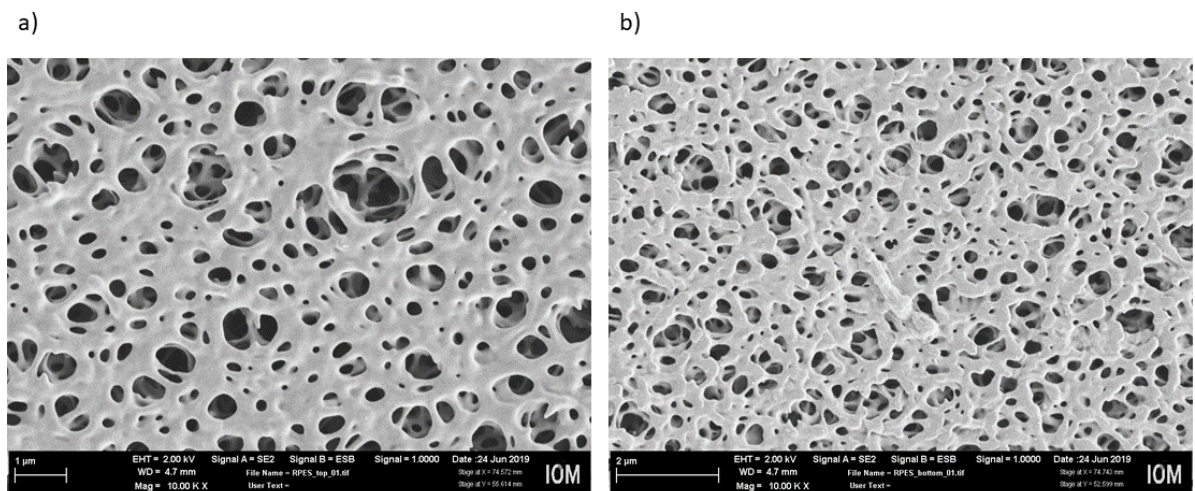


Figura 5.11. Micrografía SEM de la membrana PES prístina bajo irradiación de luz UV por 5 días, a) lado superior y b) lado inferior.

La Figura 5.12 muestra a la membrana M4 P25 bajo irradiación con luz UV durante 5 días. En este caso sí se observó un daño estructural en la superficie de la membrana, al comparar esta micrografía con la obtenida para la membrana recién modificada en superficie y sin exposición a la luz UV-A (Figura 5.8), además se puede observar un daño en la membrana el lado inferior. En el lado superior de la membrana no se observa la presencia de nanopartículas como sucedía después de la modificación superficial (Figura 5.8), debido a que el ataque de radicales hidroxilo a la membrana ocasionan un rompimiento o ensanchamiento de los poros de la membrana y el flujo continuo de agua al que fue sometida, ocasiona el traslado de las nanopartículas del lado superior hacia dentro de la membrana misma. Este hecho podría conllevar a una posible liberación de las nanopartículas por efecto del flujo de agua, condición que sería necesario evaluar.

Es importante mencionar que en estas pruebas no se incluye ninguna molécula orgánica contaminante a degradar; pero cuando se realice una reacción de degradación, la molécula será adsorbida por las nanopartículas y la membrana, posteriormente los radicales hidroxilos producidos cerca de la superficie¹²⁰ del TiO₂ P25 actuarán sobre el contaminante degradándolo y se espera que el daño causado a la membrana sea menor.

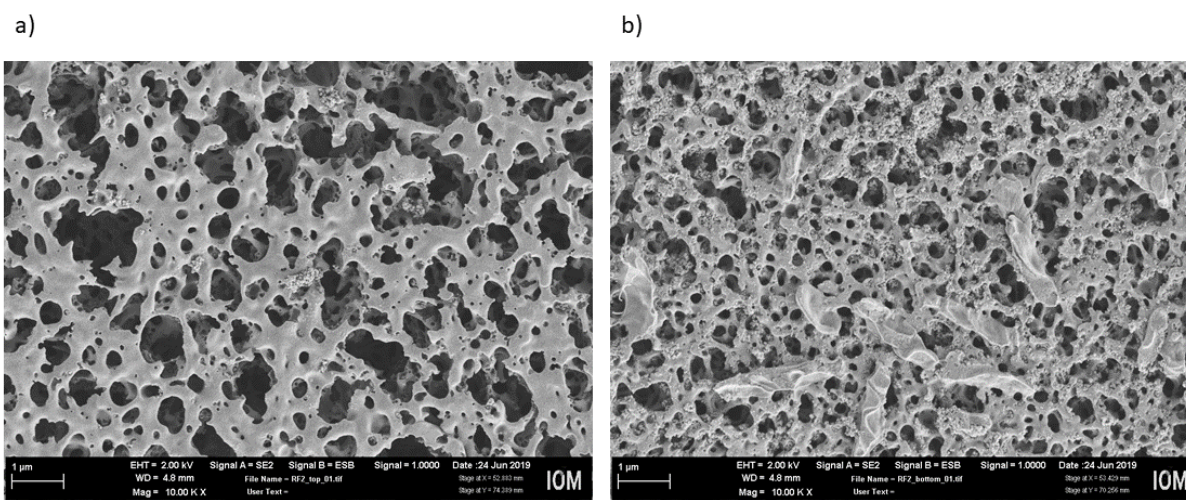


Figura 5.12. Micrografía SEM de la membrana M4 P25 bajo irradiación de luz UV (365 nm) por 5 días, a) lado superior y b) lado inferior.

- Pruebas de actividad fotocatalítica de las membranas modificadas en superficie con nanopartículas de TiO_2

Se realizaron ensayos de degradación fotocatalítica empleando al colorante azul de metileno como molécula modelo. La membrana PES prístina, así como las membranas modificadas M3 P25, M4 P25, M1 sol-gel, M2 sol-gel fueron empleadas para tales efectos; del mismo modo se evaluó la degradación de la molécula por fotólisis. La Figura 5.13 describe la degradación del azul de metileno lograda de diferentes maneras, el resultado de fotólisis sugiere la descomposición del azul de metileno bajo la fuente de irradiación empleada alcanzando un valor de degradación cercana al 30%. El resultado llamado «referencia» describe la degradación de azul de metileno cuando se encuentra en un sistema de reacción donde está presente la membrana prístina irradiada con luz UV-A. En este caso se observa una mayor degradación de la molécula que la presentada en el proceso de fotólisis, pero menor que lo observado para cualquiera de las reacciones de fotocatalisis con las membranas modificadas. Las pruebas de adsorción mostraron que el equilibrio de adsorción de la molécula sobre la membrana PES prístina se alcanza en un periodo de 30 min, llegando a adsorberse el 18% aproximadamente. Esto quiere decir que la reacción llamada «referencia» es el conjunto de dos efectos: la fotólisis que provoca la luz y la adsorción de la molécula sobre la membrana.

Las membranas modificadas M3 P25 y M4 P25 completan la degradación de azul de metileno cerca de los 80 minutos de irradiación, en tanto que las membranas M1 sol-gel y M2 sol-gel precisan de los 120 minutos de irradiación para alcanzar la completa degradación de la molécula orgánica. En la Figura 5.13 b) se muestra el ajuste lineal de pseudo primer orden para obtener la rapidez de reacción aparente en las membranas modificadas con semiconductores. Se observa que la rapidez de reacción es más lenta en las membranas modificadas con TiO_2 sol-gel que con TiO_2 P25, este suceso puede tener dos causas, la primera es que las nanopartículas de TiO_2 sintetizadas vía sol-gel se depositaron en forma de aglomerados, lo que genera disminución del área superficial fotoactiva del material llevando a limitar la adsorción de la molécula a degradar; segunda es que los aglomerados desfavorecen la migración de los portadores de carga a la superficie para producir las

reacciones sucesivas que provocan la aparición de los radicales altamente oxidantes, y con ello exista una mayor recombinación del par hueco-electrón.

Después de los experimentos sobre la actividad fotocatalítica de las membranas modificadas en superficie, se determinó la capacidad de las membranas modificadas en superficie de ser reutilizadas en varios ciclos de reacción. Para este fin se emplearon únicamente las membranas modificadas con nanopartículas de TiO₂ P25, ya que estos materiales mostraron mejor dispersión de las nanopartículas, mayor área superficial y mayor eficiencia fotocatalítica.

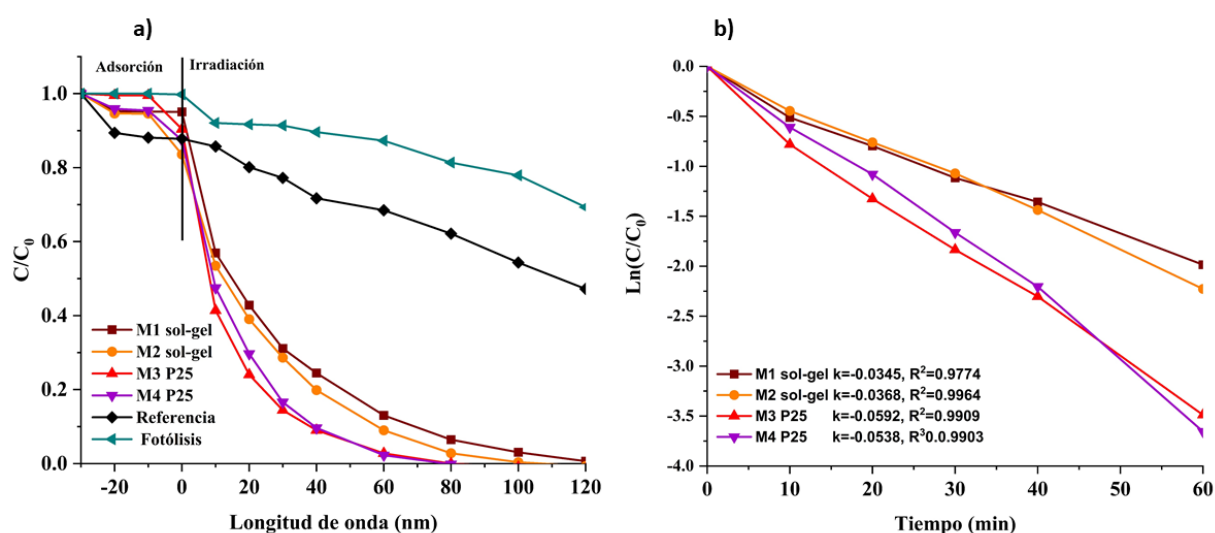


Figura 5.13. Pruebas fotocatalíticas de degradación de azul de metileno al comparar la membrana PES prístina, el proceso de fotólisis y las membranas modificadas en superficie. Gráfico a) degradación de azul de metileno y b) Cinéticas de degradación ajustadas a un modelo de reacción de pseudo primer orden.

- Ciclos de reuso

Se decidió evaluar la capacidad de reutilización de la membrana modificada para la degradación de azul de metileno durante 4 ciclos consecutivos de reacción, cada uno de ellos de 60 minutos. Empleando las membranas M3 P25 y M4 P25 que presentaron mayor rapidez de reacción en la degradación de la molécula seleccionada.

La Figura 5.14 muestra la degradación del azul de metileno empleando la membrana M3 P25, en la cual se observa como la eficiencia fotocatalítica de la membrana se ve afectada con cada uso. Ello puede atribuirse a una menor capacidad de degradación de la molécula azul

de metileno en la superficie de la membrana, ya que posiblemente la adsorción de la molécula se lleve a cabo más rápido que la degradación de la misma, saturando la superficie.

Algo importante a notar es que la misma tasa degradación es alcanzada en los dos últimos ciclos de reacción, probablemente llegando a un equilibrio de degradación-adsorción. Este porcentaje de degradación es mayor que lo observado para la membrana PES prístina y en la reacción de fotólisis, demostrando tener alta capacidad de degradación de contaminantes orgánicos.

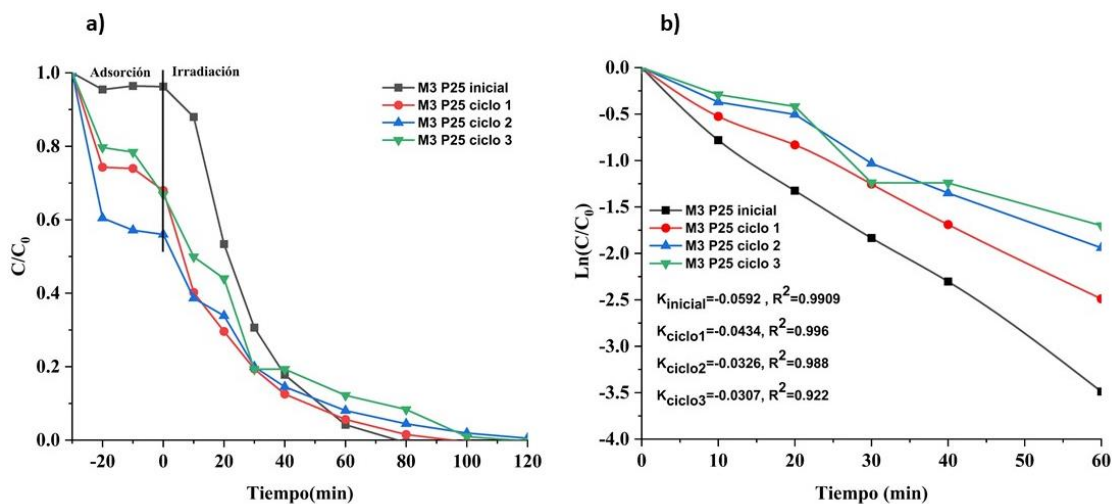


Figura 5.14. . Degradación de azul de metileno durante cuatro ciclos consecutivos de reacción empleando a la membrana M3 P25. Gráfico a) muestra las cinéticas de degradación, mientras que b) representa el ajuste a un modelo cinético de primer orden

Los resultados obtenidos con la membrana M4 P25, mostrados en la Figura 5.15 fueron similares a lo encontrado para la membrana M3 P25. La rapidez de reacción decayó a lo largo de los ciclos de reacción. Se puede observar que en el ciclo 3 (reacción 4) la degradación total del azul de metileno toma más de 120 minutos.

La membrana M3 P25 presentó una ligera mayor actividad fotocatalítica en comparación con la membrana M4 P25. No obstante la diferencia puede deberse a errores experimentales por lo que este resultado refleja que el uso de una mayor concentración de TiO_2 en la suspensión usada durante la modificación superficial de la membrana no es crucial para obtener un buen sistema (membrana- TiO_2) fotocatalítico.

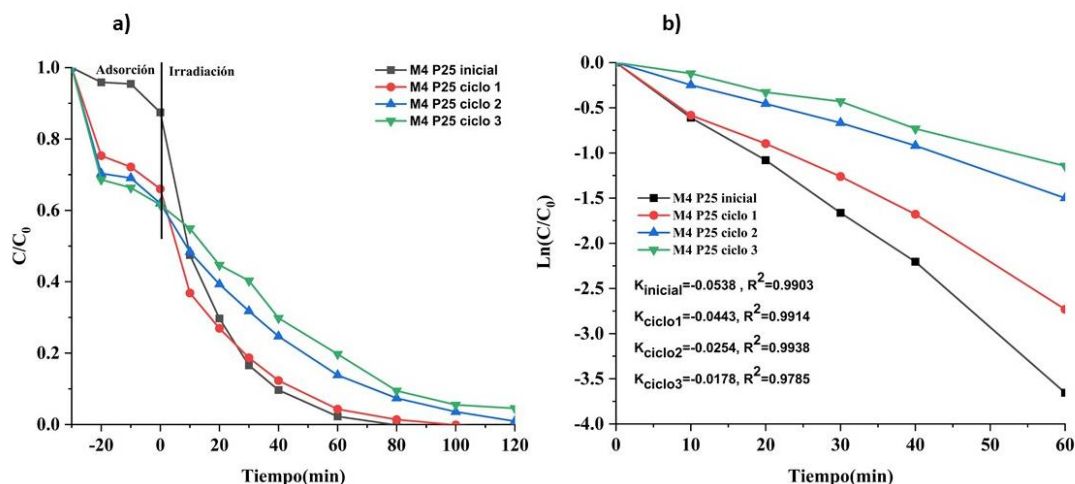


Figura 5.15. Degradación de azul de metileno después de cuatro ciclos consecutivos de reacción empleando a la membrana M4 P25. Gráfico a) muestra las cinéticas de degradación, mientras que b) representa el ajuste a un modelo cinético de primer orden

- Capacidad de filtración de las membranas modificadas superficialmente con TiO_2 .

Una parte importante por evaluar en las membranas modificadas es el efecto que tiene la presencia de las nanopartículas de TiO_2 en la superficie de ésta en la capacidad de la membrana para filtrar agua. La Figura 5.16 muestra los resultados del proceso de filtración con la membrana prístina y las membranas M3 P25 y M4 P25. La membrana mantiene el flux durante todo el proceso de filtración debido a que tiene un comportamiento hidrofílico y al humectarse permite una mayor permeabilidad ¹²¹.

Los resultados muestran una ligera mejoría en el flux del agua destilada cuando se utilizan las membranas modificadas en superficie. Las membranas M3 P25 y M4 P25 presentaron una respuesta similar, en ambos casos el flux incrementa con el paso del tiempo y se mantiene estable en los últimos 60 minutos del proceso. Esto quiere decir que la presencia de nanopartículas de TiO_2 en la superficie de la membrana ayuda a mejorar su permeabilidad en comparación con la membrana prístina ya que permite pasar a través de los poros una mayor cantidad de agua al estar presente el TiO_2 .

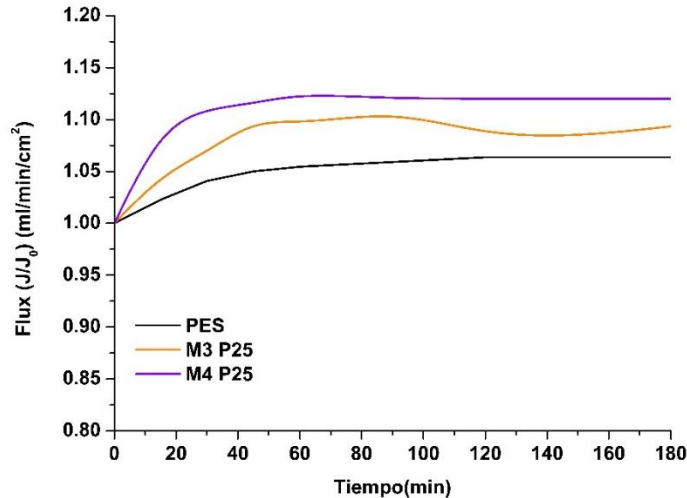


Figura 5.16. Pruebas de filtración con agua destilada empleando la membrana prístina, y las membranas M3 P25 y M4 P25.

- Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

Es importante evaluar si las nanopartículas de TiO₂ P25 permanecerán unidas a las membranas modificadas cuando se emplean en procesos de filtración, debido a que la presión utilizada y la fricción que el flujo de agua pueda causar a la membrana, provoquen la liberación de las nanopartículas durante el proceso ⁴².

Por ello, mediante análisis elemental por ICP-OES se evaluó la liberación de las nanopartículas de TiO₂ empleando las membranas M3 P25 y M4 P25 en un proceso de filtración. Las muestras se tomaron tanto en la línea de rechazo como en la de filtrado. La concentración de titanio se mantuvo por debajo de los límites de detección del método analítico (0.4 ppb) en todas las muestras analizadas. Esto quiere decir que el lavado de las membranas posterior a la inmersión en la suspensión de TiO₂ es suficiente para remover a los remanentes de las nanopartículas de TiO₂ al finalizar el proceso de modificación superficial.

Los estudios hasta ahora publicados no mencionan o consideran, la posibilidad de liberación de nanopartículas debido al daño que se produce en las membranas durante el proceso fotocatalítico. Para complementar al análisis elemental realizado, se caracterizaron las membranas M3 P25 y M4 P25 mediante SEM antes y después de la reacción de degradación del azul de metileno como se muestra en la Figura 5.17. Es posible observar un daño en la membrana al comparar las micrografías de la membrana antes (Figura 5.8) y después del

proceso de fotocatalisis , la cantidad de nanopartículas presentes en la superficie de ésta parece cambiar debido a que los radicales hidroxilos producidos por el semiconductor dañan a la membrana y se pierden algunos de los enlaces que había entre ellos pudiendo provocar su liberación a la disolución de la reacción, sin embargo, la técnica de análisis no detecto una concentración mayor a 0.4 ppb.

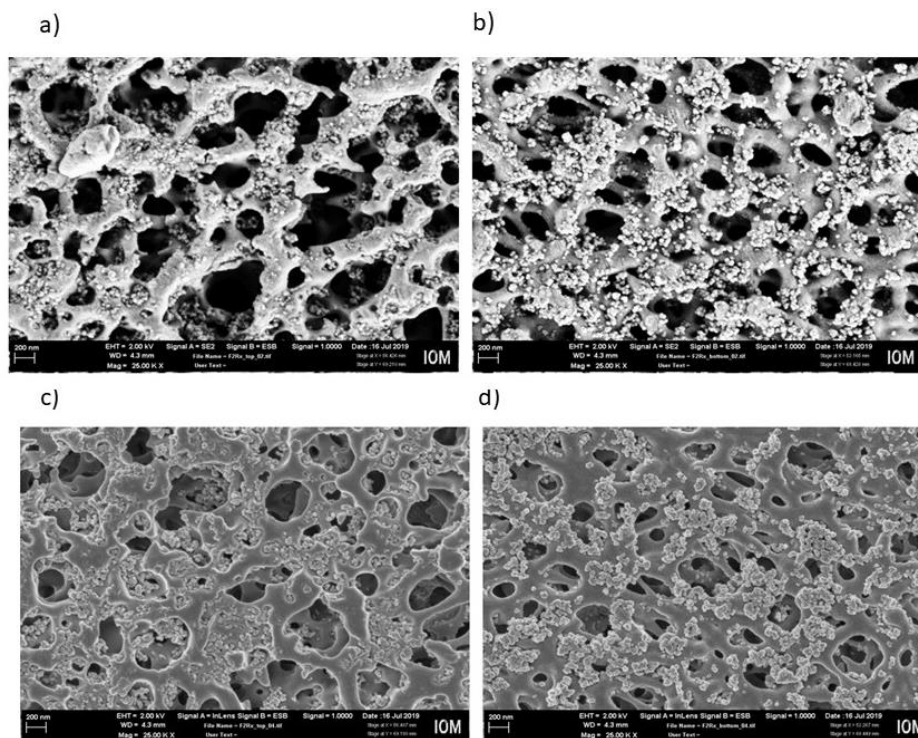


Figura 5.17. Micrografía SEM de la membrana M3 P25 posterior a 4 ciclos de reacción, a) lado superior y b) lado inferior; micrografía SEM de la membrana M4 P25 posterior a 4 ciclos de reacción, c) lado superior y b) lado inferior.

Los resultados presentados en esta sección permiten llegar a las siguientes conclusiones:

- El depósito de nanopartículas de TiO_2 dispersadas con un baño ultrasónico, sobre una membrana de PES, resulta ser de manera no homogénea reflejando una variación en la hidrofiliidad de la membrana comparada con la membrana prístina hacia mayores ángulos de contacto. No obstante, para las membranas usadas en este trabajo, la caída en la hidrofiliidad no supuso una pérdida en la tasa de filtración. Sin embargo la aglomeración o formación de cúmulos en la superficie puede afectar la eficiencia fotocatalítica de las membranas. Por esta

razón se debe buscar una mayor dispersión de las partículas para evitar los cúmulos en la superficie¹²².

- Una variación en la concentración de TiO₂ en las suspensiones usadas para la modificación superficial de las membranas PES con nanopartículas (1 g/L, 2.5g/L y 5 g/L) , no supone un efecto significativo en la carga del semiconductor depositada. Ello conlleva a que no exista un decaimiento en la capacidad fotocatalítica del sistema, aunque una ligera diferencia en la capacidad de filtración de agua destilada de cada membrana pudo ser observada.
- La producción de radicales hidroxilos de las nanopartículas soportadas debida a la irradiación con luz, puede dañar la superficie de la membrana. Sin embargo, ello no implica la liberación del semiconductor a la solución en reacciones en reactores batch, sino un posible acomodo de las nanopartículas al interior de la membrana, lo que podría suponer una caída en la eficiencia fotocatalítica en ciclos consecutivos de reacción.

5.3. Optimización de las condiciones de ensamblaje de nanopartículas de TiO₂ P25 en la superficie de la membrana de polietersulfona.

Dado que las nanopartículas de TiO₂ no se dispersaron homogéneamente en la superficie de la membrana de polietersulfona, independientemente de la carga del semiconductor empleada en la suspensión de TiO₂, se intentó alcanzar una mejor distribución de estas nanopartículas. Para esto se empleó una sonda ultrasónica en lugar del baño ultrasónico para mejorar la dispersión de las nanopartículas en la suspensión donde se sumerge la membrana. La concentración de TiO₂ usada en la suspensión para modificar la membrana fue de 1 g/L, debido a que mayores concentraciones no demostraron tener un efecto significativo en la capacidad de degradación de la molécula modelo seleccionada, además en otros trabajos han encontrado que menores concentraciones de TiO₂ en la membrana mejoran su permeabilidad y promueven menor ensuciamiento y disminuye la posible aglomeración de las nanopartículas repercutiendo en las propiedades de la membrana modificada ^{123 124}.

Durante la modificación superficial se varió el pH de las suspensiones a emplear y el tiempo de inmersión de la membrana, para conocer si estos parámetros tienen un efecto en mejorar la unión de las nanopartículas de TiO₂ en la membrana ^{42 93 102}. En los siguientes apartados

se presentan las nuevas características sobre las membranas modificadas con la segunda metodología enfocada en variar los parámetros mencionados.

- Espectroscopía Raman

La Figura 5.18 muestra solamente los resultados de la espectroscopía raman de las membranas inmersas por una hora con suspensiones de TiO_2 P25 a los diferentes pH empleados; ya que los espectros correspondientes a las membranas inmersas en suspensiones de TiO_2 P25 por 5 minutos y 3 horas fueron similares, se omite presentarlos. En los espectros mostrados, se aprecian las señales correspondientes a la membrana PES prístina y el primer pico característico del TiO_2 P25. El pico de la primera señal de TiO_2 que presentó más intensidad se encontró en la membrana modificada con una suspensión de nanopartículas a $\text{pH}=1$ y el más pequeño cuando se empleó en la modificación una suspensión a $\text{pH}=7$. En el caso del mapeo Raman, todas las membranas modificadas en superficie mostraron una imagen similar en donde se observa una mayor homogeneidad de la presencia de los puntos amarillos-anaranjados que son los que corresponden a la señal del primero pico del TiO_2 P25, en comparación con las membranas modificadas con la primera metodología. Esto indica que todas las membranas presentan mayor dispersión de las nanopartículas del semiconductor y confirma que se disminuye la aglomeración con el uso de la punta ultrasónica para generar las suspensiones con las que se modifican las membranas.

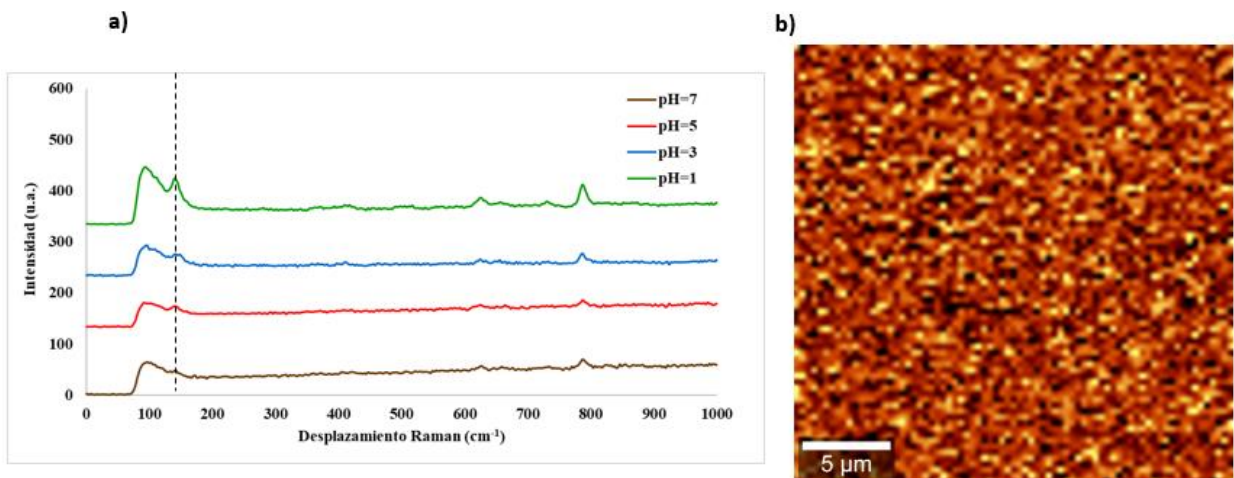


Figura 5.18. a) Espectro Raman de las membranas inmersas por una hora con suspensiones de TiO_2 P25 a $\text{pH}=7, \text{pH}=5, \text{pH}=3$ y $\text{pH}=1$, b) mapeo raman de la membrana modificada por una hora con una suspensión a $\text{pH}=5$.

- Ángulo de contacto

La Tabla 5.6 muestra los valores de ángulo de contacto obtenidos para las membranas modificadas en superficie con nanopartículas de TiO₂ P25. En las condiciones de modificación de las membranas se varió el valor de pH en 1, 3, 5 y 7, mientras que los tiempos de inmersión de la membrana se establecieron en 5 minutos, 1 hora y 3 horas.

Se puede observar que el valor del ángulo de contacto fue mayor en la parte inferior de la membrana. En algunos casos, el lado inferior de la membrana presenta un ángulo de contacto mayor al de la membrana prístina (49.89 ± 1.08), pudiendo deberse a un cambio en la rugosidad de la membrana. El lado superior de la membrana tuvo una disminución del ángulo de contacto en comparación con la membrana prístina (46.92 ± 0.8). Las membranas modificadas con una suspensión a pH=7 son las que presentan menor modificación del ángulo de contacto, mientras que una considerable disminución de este parámetro se observó al emplear una suspensión a pH=1.

Estos resultados son diferentes a los obtenidos en las membranas modificadas superficialmente con la primera metodología como se muestra en la Tabla 5.3, en donde el ángulo de contacto aumentaba en comparación con la membrana PES prístina. Lo que marcó la diferencia entre estos resultados y los mostrados en la Tabla 5.4, es que durante las suspensiones de TiO₂ empleadas para modificar superficialmente a la membrana se dispersaron de manera diferente, siendo más efectivo el utilizar una punta ultrasónica. Se encontró que el poner en inmersión a la membrana durante 1 hora a pH ácidos como 1 o 3 disminuye el ángulo de contacto de la membrana.

Tabla 5.6. Ángulo de contacto de las membranas modificadas a diferente pH de la suspensión de TiO₂ y diferentes tiempos de contacto con la membrana.

5 minutos de inmersión de la membrana				
Muestra	pH 1	pH 3	pH 5	pH 7
Lado superior	28.46 ± 2.3	31.6 ± 0.45	29.3 ± 0.1	37.93 ± 2.04
Lado inferior	46.43 ± 2.97	57.86 ± 0.11	56.96 ± 1.48	59 ± 1.13
1 hora de inmersión de la membrana				
Muestra	pH 1	pH 3	pH 5	pH 7
Lado superior	22.56 ± 0.79	22.9	28.22 ± 0.5	34.9 ± 0.9
Lado inferior	36.13 ± 0.75	36.9 ± 1.47	54.36 ± 3.32	54.7 ± 1.66
3 horas de inmersión de la membrana				
Muestra	3 pH 1	3 pH 3	3 pH 5	3 pH 7
Lado superior	28.93 ± 2.05	20.83 ± 1.89	28.56 ± 4.59	23.8 ± 2.12
Lado inferior	50.1 ± 2.53	27.1 ± 0.9	33.06 ± 1.35	20.93 ± 1.35

- Adsorción física de nitrógeno

La Tabla 5.7. Área superficial específica de las membranas modificadas a diferentes tiempos de inmersión y valores de pH. muestra los valores de área superficial de las membranas modificadas en superficie con TiO₂ P25 empleando diferentes valores de pH, así como 5 minutos y 1 hora de inmersión. El área superficial específica de las membranas modificadas en superficie incrementó al emplear valores de pH en la suspensión de ligeramente ácidos a neutros. Además el tiempo de inmersión de la membrana si tuvo un efecto en el área superficial, las membranas que fueron puestas en contacto una hora con la suspensión de TiO₂ P25 mostraron mayor área superficial en comparación con las que se pusieron en inmersión durante 5 minutos. La membrana que resultó con mayor área superficial fue la que se modificó con una suspensión de pH=5 durante una hora.

Tabla 5.7. Área superficial específica de las membranas modificadas a diferentes tiempos de inmersión y valores de pH.

Material	TiO₂ P25	PES	5 min pH 1	5 min pH 3	5 min pH 5	5 min pH 7
Área Superficial (m²/g)	51.8	21.08	20.78	21.34	21.65	21.38
Material	TiO₂ P25	PES	1 hora pH 1	1 hora pH 3	1 hora pH 5	1 hora pH 7
Área Superficial (m²/g)	51.8	21.38	22.99	21.48	24.95	23.48

- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En la Tabla 5.8 se muestran las cargas de titanio depositadas en la superficie de la membrana de PES al variar tanto el pH de la suspensión como el tiempo de inmersión. Los resultados indican que el pH tiene un efecto en la cantidad de titanio encontrado en la superficie de la membrana para los 3 diferentes tiempos evaluados. Se observa que a medida que se incrementa el pH disminuye la cantidad de titanio. Esto se puede explicar a partir del punto isoeléctrico de las nanopartículas de TiO₂, el cual se encuentra en un pH cercano a 6.2, indicando que a un pH mayor a este valor la carga superficial del óxido de titanio es negativa y a valores menores ésta es positiva. En este sentido, cuando la membrana se sumerge en una suspensión a pH cercano al punto isoeléctrico, la cantidad de TiO₂ encontrada en la superficie es menor en comparación con valores de pH más lejanos como 1 y 3. Este resultado sugiere que las nanopartículas tienen una menor tendencia a aglomerarse cuando se encuentran eléctricamente cargadas (pH bajo) y provocan una mejor interacción entre la membrana y las nanopartículas¹²³.

Tabla 5.8. Contenido de Ti (% en peso) en el lado superior e inferior de las membranas modificadas en superficie empleando diferentes valores de pH y tiempos de inmersión

5 minutos de inmersión de la membrana								
Muestra	pH 1 Sup	pH 1 Inf	pH 3 Sup	pH 3 Inf	pH 5 Sup	pH 5 Inf	pH 7 Sup	pH 7 Inf
Contenido Ti	9.69%	1.44 %	7.6%	1.0%	7.42%	1.38%	2.6%	4.03%
1 hora de inmersión de la membrana								
Muestra	pH 1 Sup	pH 1 Inf	pH 3 Sup	pH 3 Inf	pH 5 Sup	pH 5 Inf	pH 7 Sup	pH 7 Inf
Contenido Ti	13.94 %	4.68 %	7.95 %	3.42 %	6.35 %	2.65 %	2.23%	6.64 %
3 horas de inmersión de la membrana								
Muestra	pH 1 Sup	pH 1 Inf	pH 3 Sup	pH 3 Inf	pH 5 Sup	pH 5 Inf	pH 7 Sup	pH 7 Inf
Contenido Ti	12.78%	8.42 %	9.01%	4.21 %	7.15%	3.45 %	7.22%	1.44 %

- Microscopia electrónica de barrido

Se muestran los resultados de las imágenes obtenidas mediante SEM para las diferentes membranas modificadas en superficie variando el pH y el tiempo de inmersión de la membrana. Las imágenes mostradas presentan una magnificación de 10.00 K X.

Membranas modificadas con una suspensión de TiO_2 a un pH = 1

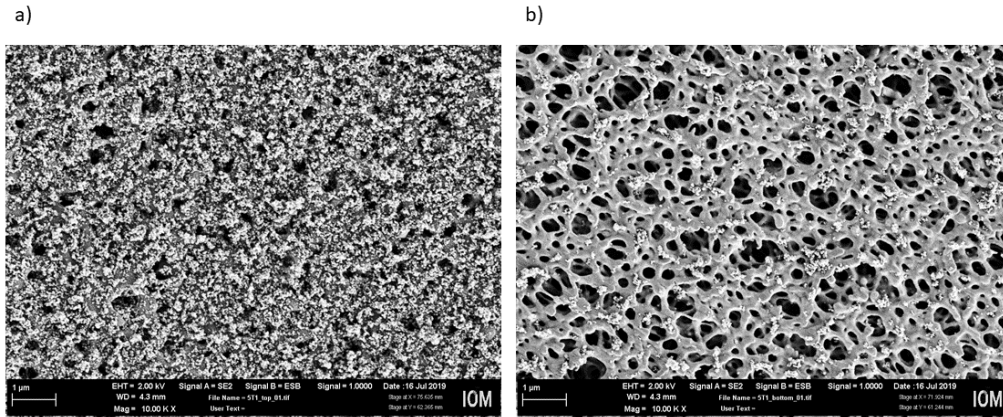


Figura 5.19. Micrografía SEM de la membrana en inmersión por 5 minutos con la suspensión de TiO_2 P25, a) lado superior y b) lado inferior.

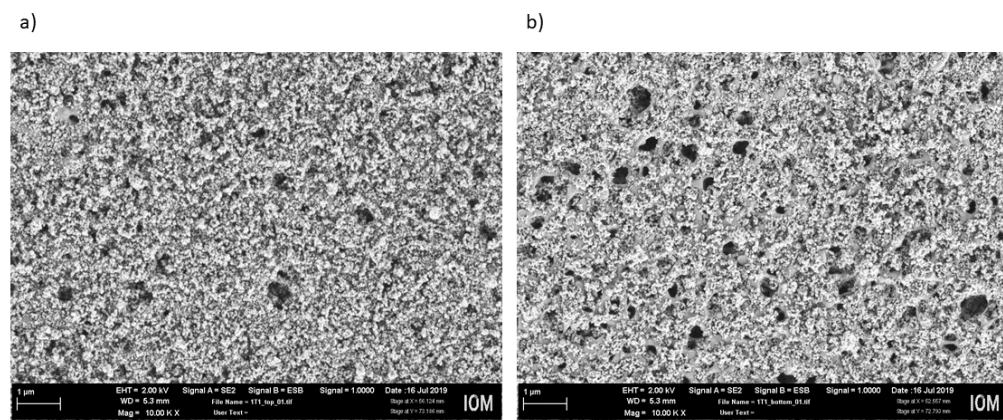


Figura 5.20. Micrografía SEM de la membrana en inmersión 1 hora con la suspensión de TiO_2 P25, a) lado superior y b) lado inferior.

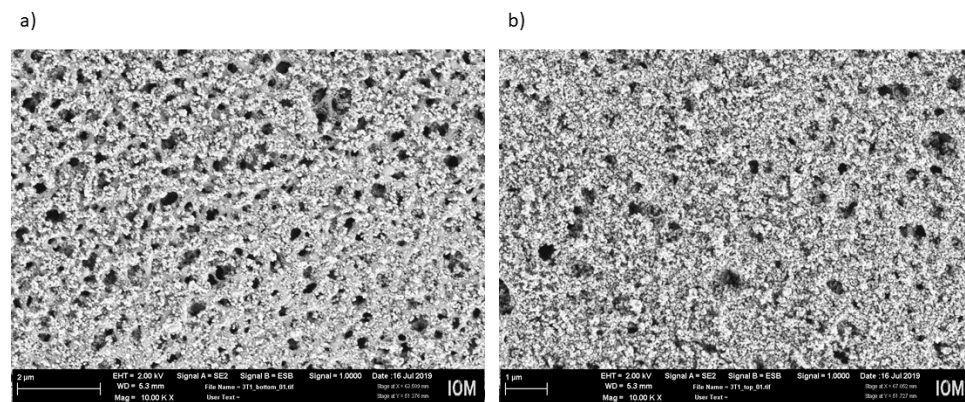


Figura 5.21. Membrana en inmersión 3 horas con la suspensión de TiO_2 P25 a) lado superior y b) lado inferior.

Las membranas modificadas con una suspensión de TiO_2 a $\text{pH}=1$ muestran diferentes características finales dependiendo del tiempo de inmersión de la membrana en la suspensión. La membrana inmersa durante 5 minutos (Figura 5.19) mostró una pobre presencia de nanopartículas de TiO_2 P25 en la parte inferior en comparación con las que fueron sumergidas por 1 hora (Figura 5.20) y por 3 horas (Figura 5.21). En general los 3 tiempos de inmersión presentan una cantidad considerable de nanopartículas en su superficie, siendo consistente con lo encontrado mediante XPS, en el cual se obtuvo que la cantidad de nanopartículas presentes en la membrana es mayor a un pH 1.

Membranas modificadas con una suspensión de TiO_2 a un $\text{pH} = 3$

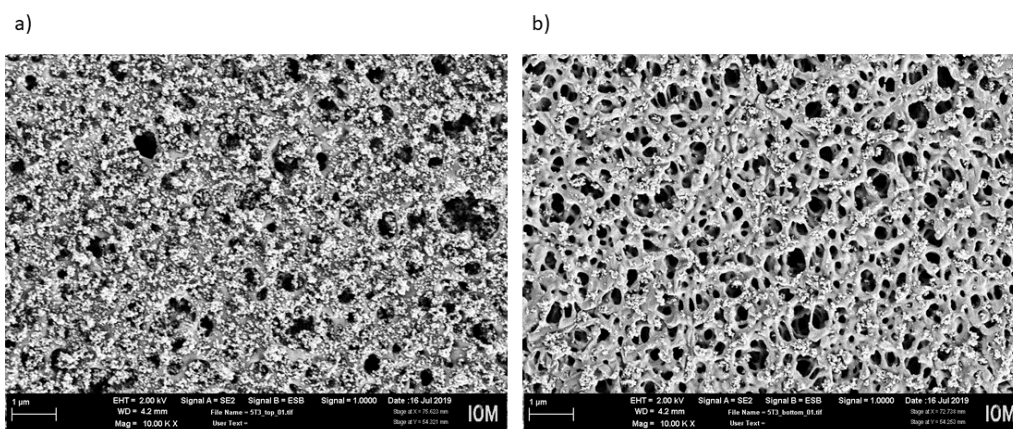


Figura 5.22. Micrografía SEM de la membrana en inmersión 5 minutos con la suspensión de TiO_2 P25 a) lado superior y b) lado inferior.

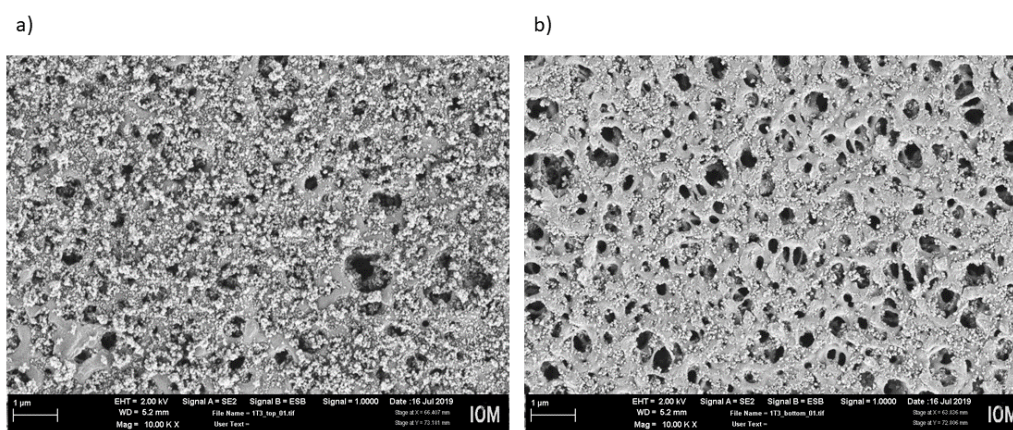


Figura 5.23. Micrografía SEM de la membrana en inmersión 1 hora con la suspensión de TiO_2 P25 a) lado superior y b) lado inferior.

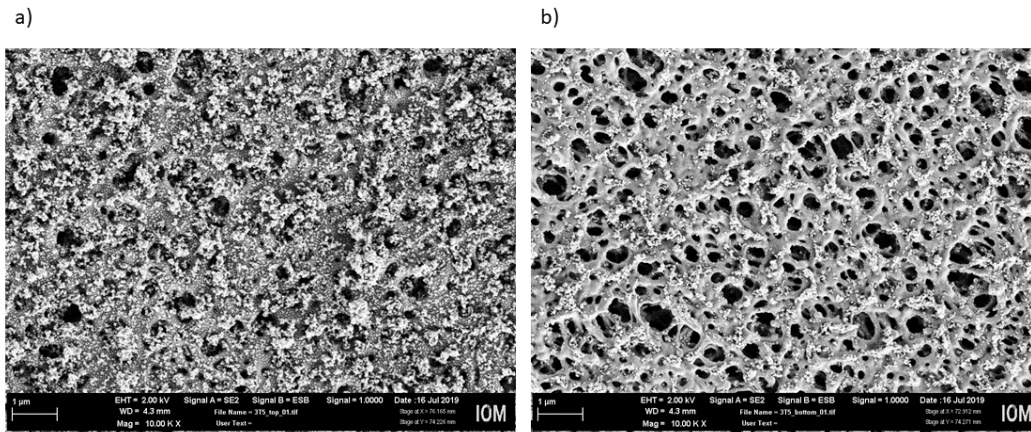


Figura 5.24. Micrografía SEM de la membrana en inmersión 3 horas con la suspensión de TiO_2 P25 a) lado superior y b) lado inferior.

Las membranas modificadas a un $\text{pH}=3$ muestran micrografías similares a las membranas modificadas con una suspensión a $\text{pH} = 1$. Se observa que el lado superior tiene mayor presencia de nanopartículas TiO_2 P25 en comparación con el lado inferior en las 3 micrografías SEM (Figura 5.22, Figura 5.23 y Figura 5.24). En este caso no se observa que las nanopartículas bloqueen los poros de la membrana como a un pH de 1, posiblemente esto se deba a que a pH 3 se tiene una menor cantidad de nanopartículas en la superficie de la membrana. Esto sugiere que el pH de la suspensión si tiene un efecto en la cantidad de nanopartículas de TiO_2 que se unen en la superficie de la membrana.

Membranas modificadas con una suspensión de TiO_2 a un $\text{pH} = 5$

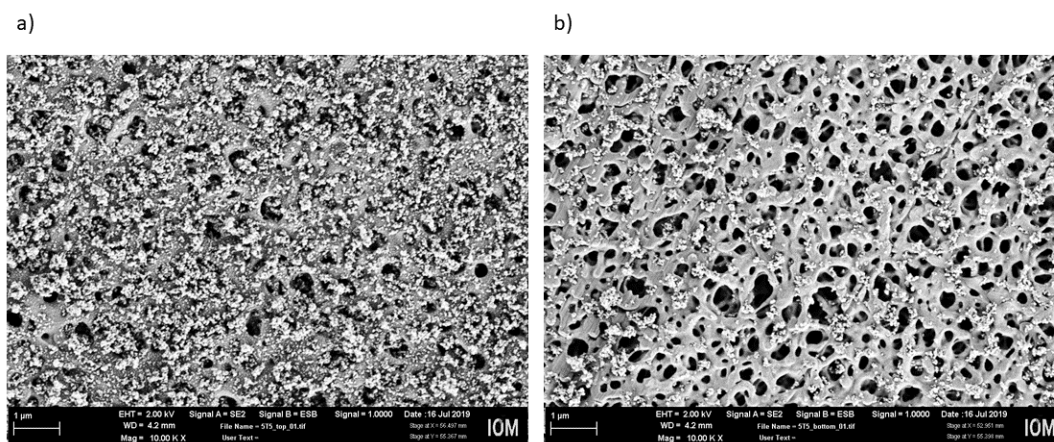


Figura 5.25. Micrografía SEM de la membrana en inmersión 5 minutos con la suspensión de TiO_2 P25 a) lado superior y b) lado inferior.

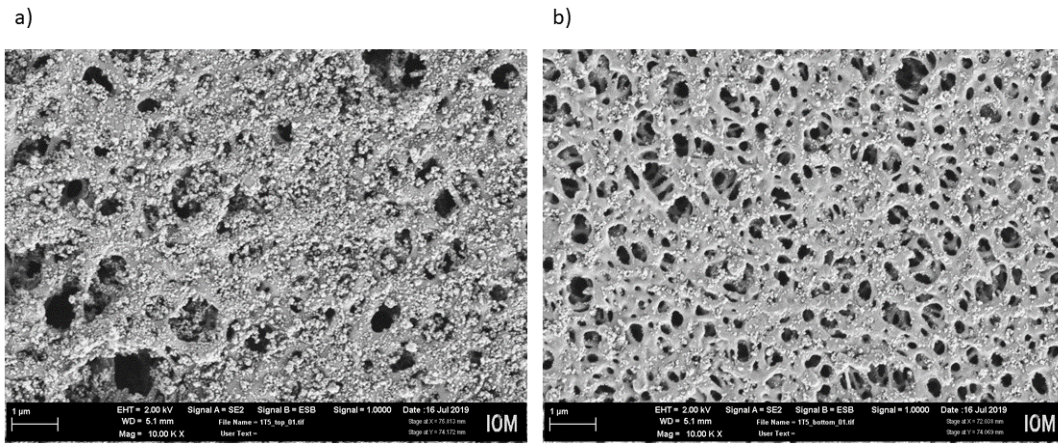


Figura 5.26. Micrografía SEM de la membrana en inmersión 1 hora con la suspensión de TiO_2 P25 a) lado superior y b) lado inferior.

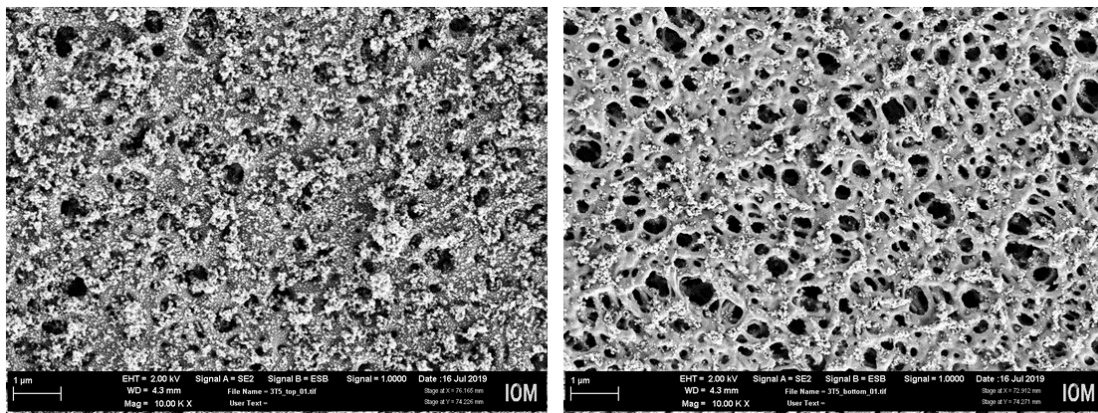


Figura 5.27. Micrografía SEM de la membrana en inmersión 3 horas con la suspensión de TiO_2 P25 a) lado superior y b) lado inferior.

Las micrografías de SEM obtenidas para las membranas modificadas con una suspensión de óxido de titanio a un pH de 5 no presentan una diferencia entre ellas en la cantidad de nanopartículas que puedan visualizarse mediante esta técnica (Figura 5.25, Figura 5.26 y Figura 5.27). Los resultados obtenidos mediante XPS muestran que el contenido de titanio en la superficie es muy similar en los diferentes tiempos analizados (5 minutos, 1 hora y 3 horas) a este valor de pH coincidiendo con lo que se logra apreciar mediante esta técnica.

Membranas modificadas con una suspensión de TiO_2 a un pH = 7

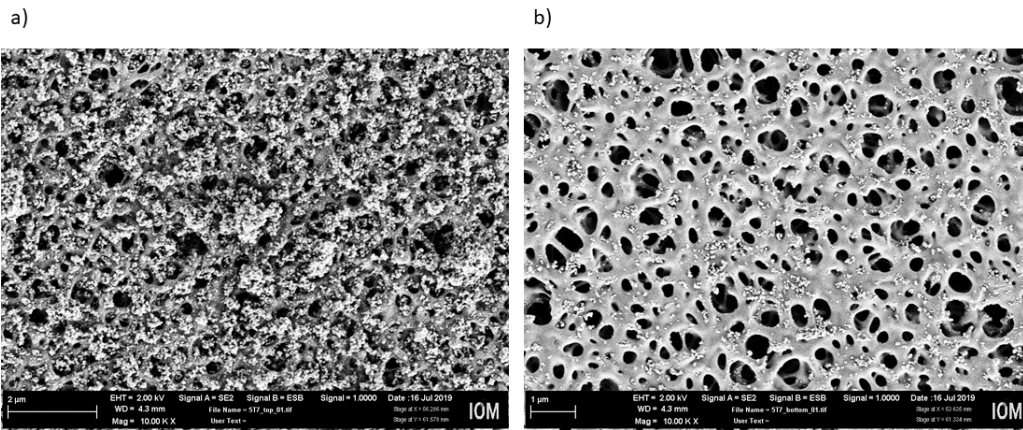


Figura 5.28. Micrografía SEM de la membrana en inmersión 5 minutos con la suspensión de TiO_2 P25 a) lado superior y b) lado inferior.

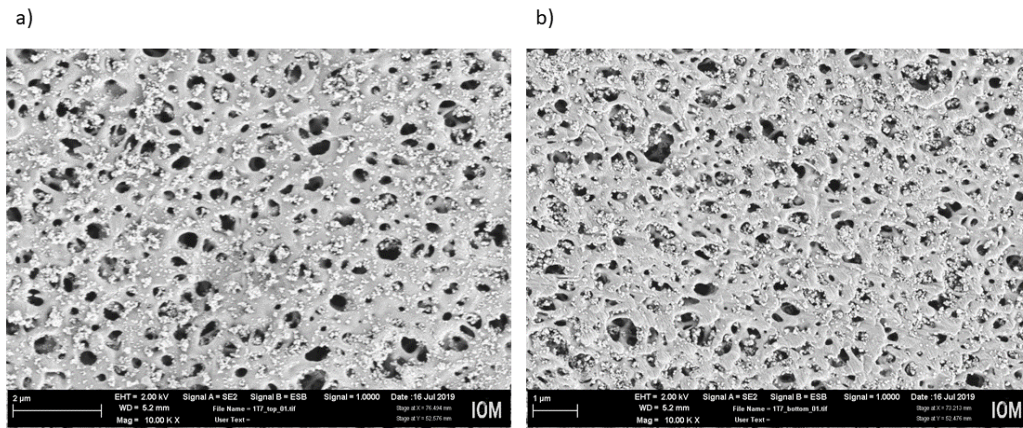


Figura 5.29. Micrografía SEM de la membrana en inmersión 1 hora con la suspensión de TiO_2 P25 a) lado superior y b) lado inferior.

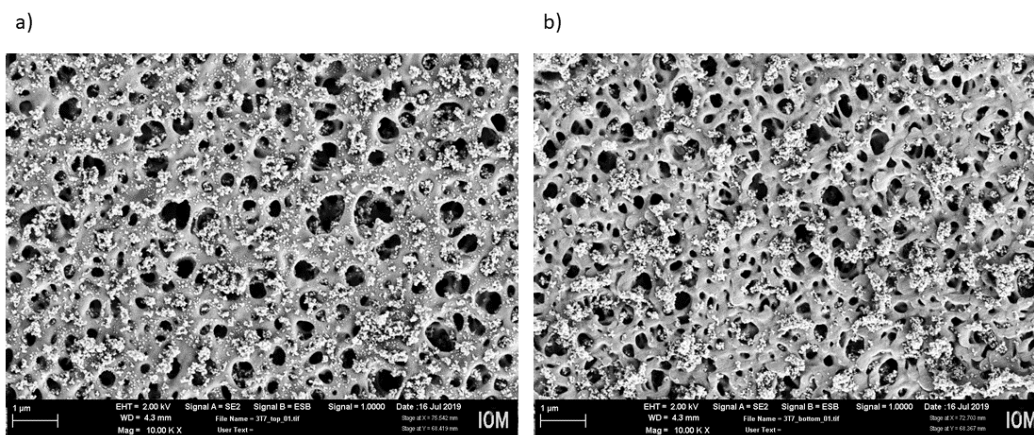


Figura 5.30. Micrografía SEM de la membrana en inmersión 3 horas con la suspensión de TiO_2 P25 a) lado superior y b) lado inferior.

Las imágenes de las membranas modificadas con una suspensión de TiO_2 a un pH de 7 (Figura 5.28, Figura 5.29 y Figura 5.30) muestran un menor contenido de nanopartículas en la superficie de la membrana en comparación con las demás membranas modificadas empleando otros valores de pH. Este resultado es esperado si se observa lo obtenido en XPS (Tabla 5.8), un contenido de TiO_2 P25 menor en comparación con los demás pH empleados.

Estos resultados, en conjunto con XPS, han dado varias pautas sobre el método de modificación de las membranas con TiO_2 P25 para lograr una buena eficiencia fotocatalítica. Se espera que las membranas modificadas con una suspensión de TiO_2 a pH=1 tengan mayor capacidad de degradación debido al mayor contenido de TiO_2 en la superficie de la membrana, sin embargo, se debe evaluar si la obstrucción de los poros debido a la aglomeración de las nanopartículas afecta el proceso de filtración disminuyendo el flux. En cambio, las membranas modificadas con una suspensión de TiO_2 P25 a pH=7 tendrán la menor actividad fotocatalítica de todas las membranas.

- Dispersión de luz dinámica

Las caracterizaciones realizadas han mostrado que el pH de las suspensiones de TiO_2 P25 tiene un efecto en la cantidad de nanopartículas que se unen a la membrana, el cual se verá afectado por el tamaño hidrodinámico de las partículas. El punto isoeléctrico del TiO_2 P25 se encuentra cercano a un pH 6.2, por lo que, al acercarse la suspensión de las nanopartículas al valor del punto isoeléctrico del TiO_2 , las cargas superficiales de las partículas desaparecen y se comienzan a formar aglomerados de mayor tamaño. Esto se observa en la Tabla 5.9, con tamaños de partícula de entre 650 y 750 nm al realizar el depósito de nanopartículas de TiO_2 a valores de pH cercanos al punto isoeléctrico, mientras que en ambientes más ácidos las nanopartículas formadas fueron de la mitad del tamaño.

Este análisis permite entender resultados mostrados anteriormente; en los resultados de la evaluación del ángulo de contacto de las membranas se concluyó que el valor de éste disminuye conforme se emplean suspensiones a pH ácidos para modificar las membranas. Esto quiere decir que a pH ácidos se tienen nanopartículas en la superficie formando agregados de menor tamaño, logrando la presencia de una mayor cantidad de nanopartículas en la superficie de forma más homogénea, permitiendo que el ángulo de contacto disminuya.

Tabla 5.9. Tamaño de partícula de TiO₂ P25 en las suspensiones a diferentes pH.

pH	1	3	5	7
Tamaño (nm)	419 ± 17	279 ± 1.7	758 ± 1.3	658 ± 14

- Análisis termogravimétricos (TGA)

La Figura 5.31 muestra los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico para todas las membranas modificadas en superficie mediante inmersión durante una hora en suspensiones con diferente valor de pH.

Se observa que la membrana PES prístina se descompone rápidamente con el aumento de la temperatura, llegando prácticamente a su completa termo descomposición. Similar a lo observado previamente, se sugiere que las nanopartículas de TiO₂ confieren mayor termo estabilidad a la membrana de PES.

En cuestión de la cantidad de TiO₂, las membranas que tienen las nanopartículas tienen un % en peso mayor a la membrana PES prístina, al finalizar el análisis termogravimétrico. Las membranas modificadas con una suspensión a pH 5 y pH 3 son las que tienen más cantidad de TiO₂ en la membrana. La membrana modificada con una suspensión a pH=1 es la que sigue en proporción de la cantidad de TiO₂ y por último la membrana modificada con una suspensión a pH=7.

En este caso, las membranas no presentaron el mismo comportamiento que se observó en XPS, el cual demostró que al usar suspensiones con el pH más ácido para modificar a la membrana, la cantidad de nanopartículas en la superficie aumentaba considerablemente. Sin embargo, en esta caracterización al modificar a las membranas con suspensiones a pH=3 y pH=5 da como resultado una cantidad prácticamente igual de nanopartículas de TiO₂ en la membrana, siendo la membrana modificada con una suspensión a pH=5 la que tiene mayor estabilidad térmica. No obstante, en esta técnica el resultado contempla a las nanopartículas que se encuentran en ambos lados de la membrana; se sabe que a pH=5 se tiene un tamaño de partícula promedio mayor, es decir que las nanopartículas de TiO₂ P25 que se unan a la membrana a pH=5 tendrán mayor cantidad de partículas unidas entre sí formando agregados, dando un contenido mayor de TiO₂ P25.

El potencial zeta nos dice que a pH=1 y a pH=3 tendremos repulsión de cargas entre las propias partículas dificultando la formación de agregados, se esperaba que a pH=1 se obtuviera un contenido en peso (%) mayor que cuando se emplea pH=3 ya que al tener mayor repulsión de carga a pH=1 se esperaba que esto permitiera una mejor interacción de las partículas con la superficie de la membrana, sin embargo, los resultados obtenidos en las mediciones de distribución de partícula (Tabla 5.9) mostraron que el menor tamaño promedio de las nanopartículas de TiO₂ P25 se obtienen a pH=3. Esto se ve reflejado en los resultados del análisis termogravimétrico, ya que la dispersión generada por la repulsión de cargas entre las nanopartículas permite una mejor interacción con la membrana, logrando unir una cantidad mayor en ambos lados de la membrana.

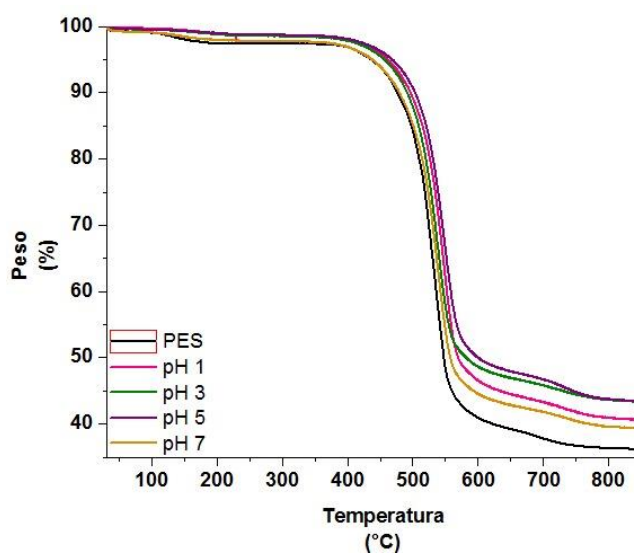


Figura 5.31. Curvas del análisis termogravimétrico de la membrana PES prístina y de las membranas modificadas por una hora con la suspensión de TiO₂.

- Degradación de azul de metileno (Lámpara: UV-A/Visible)

Se evaluó la capacidad fotocatalítica de degradación de azul de metileno de las membranas modificadas superficialmente con nanopartículas de TiO₂ P25 empleando una lámpara UV-A/Visible como una aproximación a luz solar simulada. En la Figura 5.32 y la Figura 5.33 se muestran los resultados de la degradación mediante fotólisis debida a la irradiación de luz, la degradación de la fotólisis combinada con el proceso de adsorción cuando la membrana

prístina se encuentra en el sistema de reacción y la degradación del azul de metileno con las membranas modificadas en superficie.

En los ensayos de fotólisis, la degradación de la molécula de azul de metileno no pudo completarse a lo largo de los 120 minutos de reacción, en cambio en el experimento con la membrana PES prístina (Referencia) se obtuvo mayor degradación de la molécula, en comparación con el proceso de fotólisis. Ello puede ser atribuido a la adsorción del compuesto en la superficie de la membrana para posteriormente sufrir una degradación fotocatalítica y desorber a los subproductos de degradación, posibilitando la adsorción de nuevas moléculas de azul de metileno en la superficie de la membrana; no obstante, con el tiempo la superficie se verá saturada.

Se espera que empleando las membranas modificadas en superficie con nanopartículas de TiO_2 P25 se obtenga una degradación de la molécula mayor en menor tiempo en comparación con la fotólisis y la membrana PES prístina, permitiendo que la superficie de la membrana no se sature y exista la posibilidad de reusar las membranas debido a su capacidad de remover el contaminante adsorbido en su superficie. En la Figura 5.32 se presentan los gráficos de degradación de las membranas modificadas con TiO_2 P25 empleando suspensiones a $\text{pH}=1$ y $\text{pH}=3$ con los diferentes tiempos de inmersión (5 min, 1 hora y 3 horas), se observa que en ambos casos se tiene mayor degradación que con la fotólisis y que con la membrana prístina.

En el caso de las membranas modificadas en superficie empleando suspensiones de TiO_2 a $\text{pH} = 1$ y 3 , similares tasas de degradación se observaron al final del ensayo de fotocatalisis llegando a una máxima tasa de degradación cercana al 90% para todas las membranas evaluadas. En la Figura 8.2 mostrada en el anexo se observan los ajustes lineales a una cinética de pseudo primer orden, antes del minuto 60 se puede observar cierta diferencia en las cinéticas de degradación para los diferentes materiales, algunos de los resultados no presentan un ajuste adecuado al pseudo primer orden propuesto, lo que puede deberse a errores experimentales o afectos en los procesos de adsorción-desorción de cada membrana, lo cual puede dar pauta para elegir al material más eficiente en términos de rapidez de degradación. Al comparar las tasas y las cinéticas de degradación del azul de metileno mostradas en la Figura 8.2, se observa que las membranas inmersas en una suspensión de nanopartículas de TiO_2 P25 a $\text{pH}=1$ presentan una mayor rapidez de degradación, debido a

que hay mayor cantidad de nanopartículas en la superficie de la membrana modificada con una suspensión de TiO₂ P25 a pH=1 que con un pH=3.

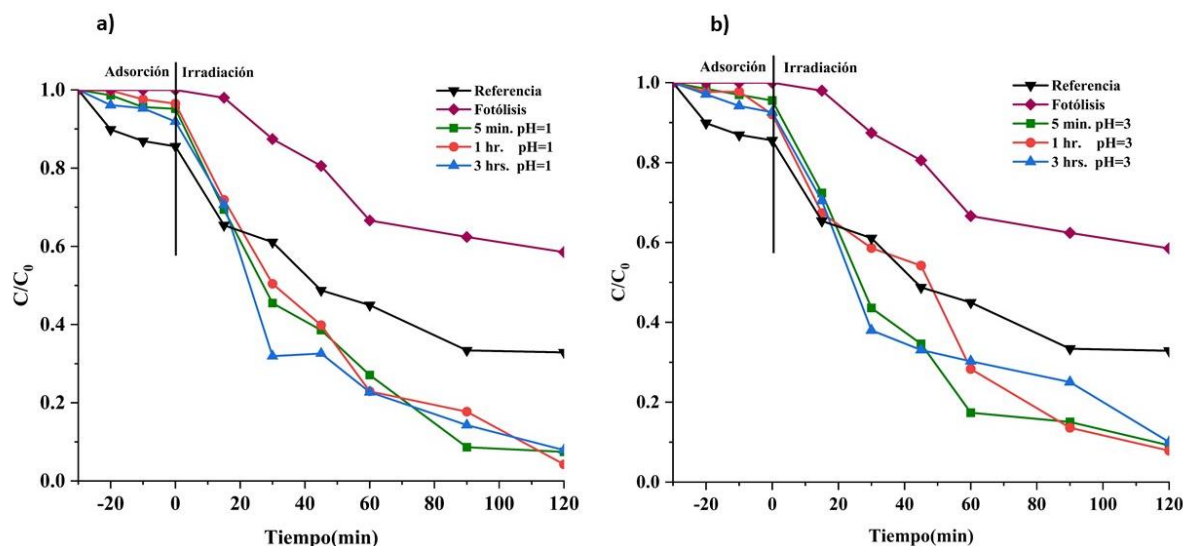


Figura 5.32. a) Fotólisis y remoción de azul de metileno empleando a la membrana PES y membranas modificadas con una suspensión a pH 1; b) fotólisis y degradación de azul de metileno con la membrana PES y membranas modificadas con una suspensión a pH 3

En la Figura 5.33 se observan los resultados de degradación de azul de metileno al emplear las membranas modificadas en superficie usando suspensiones a pH=5 y pH=7. Las membranas modificadas con suspensiones de TiO₂ P25 a pH=7, presentaron las menores tasas de degradación de azul de metileno, llegando a alrededor de 80-85% de degradación de la molécula después de 120 minutos de irradiación. Este resultado se debe a la baja carga de TiO₂ en la superficie de la membrana, resultando en menor actividad fotocatalítica.

En las membranas modificadas con una suspensión de TiO₂ a pH=5 se tienen porcentajes de degradación de entre 90-96%, pero la membrana modificada por 1 hora con una suspensión a pH=5 es la que tiene una mayor degradación de la molécula de azul de metileno llegando al 96% en los 120 minutos de reacción. Observando las cinéticas de degradación que se presentan en la Figura 8.3 en el anexo las membranas modificadas con una suspensión de TiO₂ P25 a pH=5 logran la degradación en menor tiempo que empleando una suspensión a pH=7.

Estos resultados permiten concluir que modificar a las membranas durante 3 horas de inmersión no tiene un efecto considerable en la degradación de azul de metileno que logran

en comparación con los otros tiempos de inmersión empleando el mismo pH. Analizando el efecto del pH de la suspensión en la degradación de azul de metileno alcanzada, se observa que las membranas que presentaron mayor porcentaje de degradación fueron aquellas modificadas con una suspensión de nanopartículas de TiO_2 P25 pH=5. La membrana inmersa por una hora en una suspensión de TiO_2 P25 a pH=5 fue la que presentó la mayor degradación a los 120 minutos de reacción. En el anexo, la Figura 8.4 muestra que los espectros de absorbancia de la degradación causada por fotólisis y la referencia y la Figura 8.5 de la misma sección muestra el espectro de absorbancia de la degradación causada por la membrana mencionada anteriormente, en las cuales podemos observar que se logra la degradación de la molécula modelo. Esta membrana presentó además el mejor ajuste lineal de pseudo primer orden y por ello fue seleccionada para estudiar su comportamiento en un proceso de filtración.

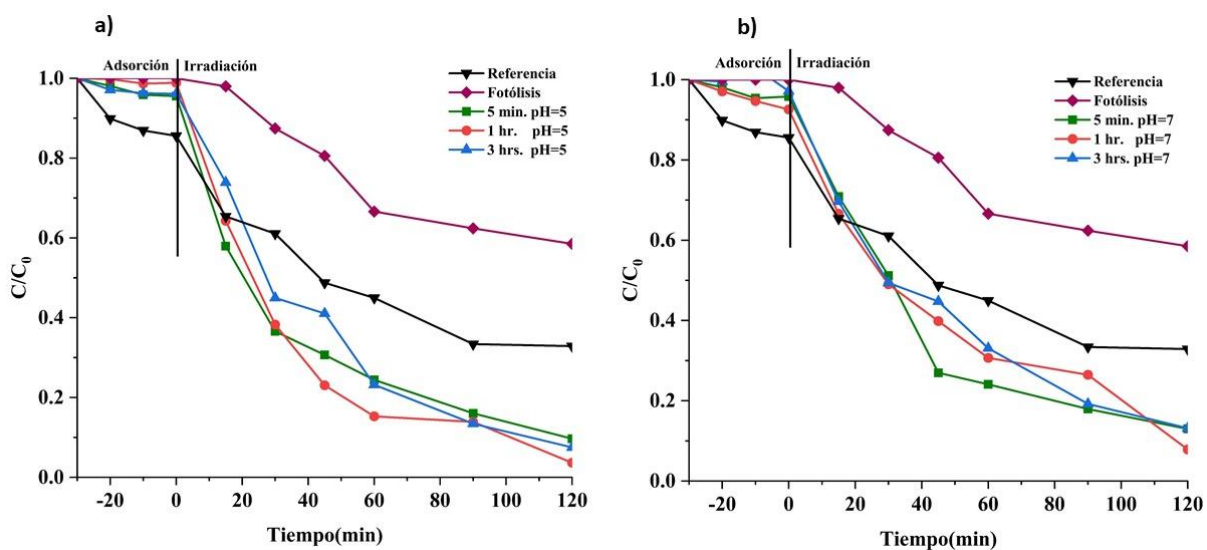


Figura 5.33. a) Fotólisis y remoción de azul de metileno empleando a la membrana PES y membranas modificadas con una suspensión a pH 5; b) fotólisis y degradación de azul de metileno con la membrana PES y membranas modificadas con una suspensión a pH 7.

- Proceso de filtración (Flux)

Se evaluó el flux de la membrana que se modificó por una hora con una suspensión de nanopartículas de TiO_2 P25, ya que presentó la mayor degradación del azul de metileno. Además se evaluó el comportamiento durante la filtración de las membranas modificadas con TiO_2 P25 por una hora con una suspensión a pH=7 y pH=1, para conocer el efecto que

tiene en el flux la concentración de nanopartículas de TiO₂ P25 en la superficie de la membrana considerando el mismo tiempo de inmersión.

La Figura 5.34 muestra los resultados obtenidos, en los cuales se observa que la membrana inmersa una hora en una suspensión de nanopartículas de TiO₂ a pH 5, presenta el mismo comportamiento del flux que la membrana PES prístina, esto quiere decir que la presencia de las nanopartículas del semiconductor en la membrana no tiene ningún efecto en su capacidad de filtración de agua destilada.

La membrana modificada con una suspensión de TiO₂ P25 a pH =1 tiene una mejoría al inicio del proceso posiblemente porque tiene mayor cantidad de nanopartículas en la superficie. El TiO₂ presenta afinidad con el agua¹⁰⁰ aumentando la permeabilidad de la membrana teniendo un efecto positivo al aumentar el flux del proceso en comparación con la membrana prístina cuando está en mayor cantidad en la membrana. Al final del proceso se observa un decaimiento del flux lo cual se debe a que muchas de las nanopartículas presentes en la membrana se depositaron en los poros de la membrana como se observa en la Figura 5.20, llegando a afectar la permeabilidad de la membrana.

La membrana que se sumergió en una suspensión de TiO₂ P25 a pH=7 presenta una notable mejoría en el flux, el TiO₂ mejora la permeabilidad de la membrana y debido al pH empleado, las nanopartículas no se depositan en los poros permitiendo que durante los 180 minutos el flux siga aumentando a lo largo del proceso. En este caso, parece que una menor cantidad de nanopartículas como las que se encontraron en la membrana modificada con una suspensión a pH=7 mejoran el flux del agua destilada. Es importante considerar este resultado cuando se desee trabajar en un sistema que permita realizar la filtración de agua y las reacciones fotocatalíticas al mismo tiempo.

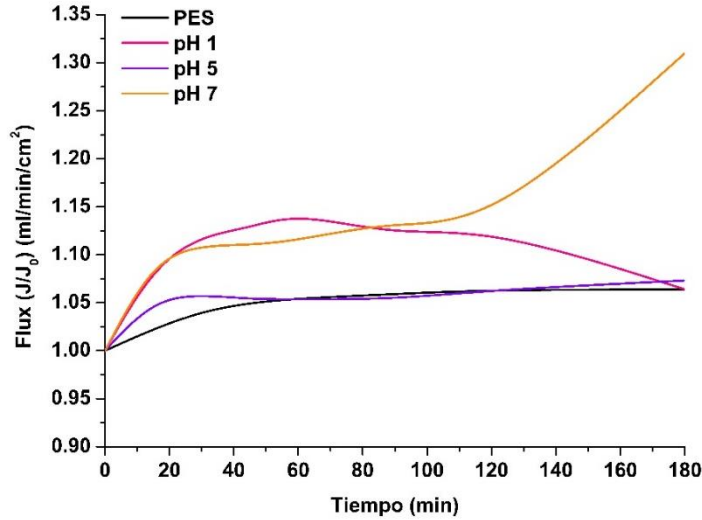


Figura 5.34. Flux de las pruebas de filtración empleando agua destilada con la membrana prístina y membranas modificadas por una hora de inmersión en la suspensión de TiO_2 P25 a $\text{pH}=1$, $\text{pH}=5$ y $\text{pH}=7$.

- Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

Se evaluó la capacidad de las nanopartículas de TiO_2 de permanecer unidas a las membranas en el proceso de filtración. Para esto, las membranas modificadas por una hora con suspensiones de las nanopartículas de TiO_2 P25 a $\text{pH}=1$, $\text{pH}=5$ y $\text{pH}=7$ fueron utilizadas en un proceso de filtración, en el cual las alícuotas muestreadas tanto en la línea de rechazo como en la de filtración fueron analizadas mediante ICP-OES. La concentración de Ti (mg/L) resultó debajo del límite de detección del equipo. Este resultado es satisfactorio, ya que permite confirmar que las nanopartículas permanecen unidas a la membrana a pesar de haber sido sometidas a condiciones de presión y flujo.

La liberación de las nanopartículas durante una reacción de fotocatalisis se evaluó en las membranas modificadas por una hora a $\text{pH}=1$, $\text{pH}=5$ y $\text{pH}=7$. Ninguna de las alícuotas tomadas durante cada reacción mostró una concentración detectable mediante la técnica de ICP-OES, por lo que parece no haber una liberación significativa de las nanopartículas. La Figura 5.35 muestra la micrografía SEM de la membrana modificada con una suspensión a $\text{pH}=5$ después de 4 ciclos de reacción (resultados mostrados posteriormente). En ella no se observa un daño tan evidente, pero sí se observa en las micrografías un cambio en la superficie de la membrana que sugiere una disminución en la cantidad de nanopartículas. Los resultados encontrados mediante la técnica de ICP-OES no mostraron presencia de Titanio

(Ti%) en las alícuotas analizadas, por lo que puede que las nanopartículas se hayan movido a través de la membrana y se encuentren ahora en poros internos de la membrana.

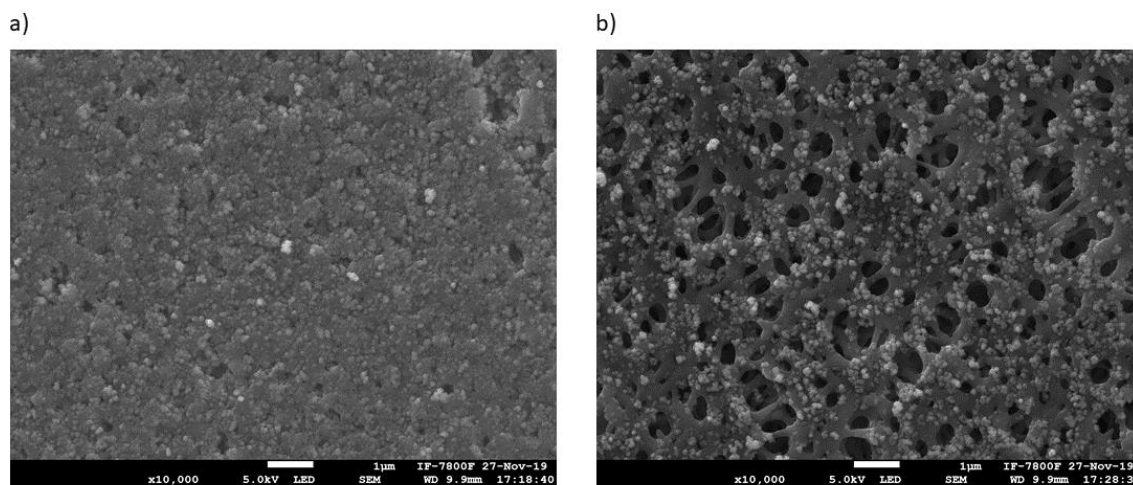


Figura 5.35. Micrografía SEM de la membrana modificada por 1 hora con una suspensión de TiO₂ a pH 5, posterior a 4 ciclos de reacción, a) lado superior y b) lado inferior.

- Proceso de filtración (Flux) con suero de albúmina bovina (BSA).

Una forma de evaluar si la modificación de las membranas realmente ayudará a disminuir el posible ensuciamiento de la membrana es filtrar una disolución con una proteína, como la albúmina de suero bovino.

Los resultados se presentan en la Figura 5.36, en los cuales se observa que la membrana PES prístina presenta un notable decaimiento en los primeros 100 minutos de filtración, debido al bloqueo de los poros por la adsorción de la albúmina de suero bovino en la superficie de la membrana. En el caso de las 3 membranas modificadas que fueron evaluadas, todas presentaron mejor flux que la membrana prístina. La membrana modificada con una suspensión de las nanopartículas a pH=5, tiene un ligero decaimiento del flux durante los primeros 60 minutos de filtración, manteniéndose estable el tiempo restante del proceso.

En este caso la membrana modificada con una suspensión de TiO₂ P25 a pH=5 presenta el mejor rendimiento del flux de todas las membranas evaluadas. Esto se debe a que esta membrana presenta agregados de nanopartículas grandes sin tapar los poros, aumentando la porosidad de la membrana causando menos resistencia a la filtración del agua²² y rechazando a la molécula a filtrar.

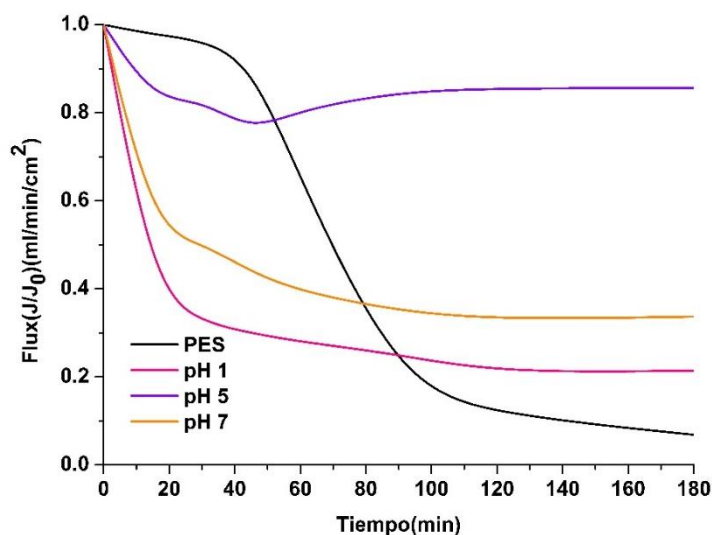


Figura 5.36 Flux BSA de las membranas PES prístina y las membranas modificadas por una hora de inmersión a pH 1, 5 y 7, empleadas en la filtración de albúmina de suero bovino.

Este trabajo encontró un método sencillo para modificar una membrana PES mediante el ensamblaje de nanopartícula de TiO_2 P25. Los resultados mostraron que la modificación de la membrana con una suspensión de TiO_2 a pH 5 dispersada mediante una punta ultrasónica y dejando la membrana en inmersión por una hora en agitación orbital exhibe el mejor comportamiento en cuestión de degradación fotocatalítica de una molécula orgánica modelo. Sin embargo debido a que el TiO_2 tiene una energía de brecha prohibida en la región de luz UV-A, se buscaba que un material basado en TiO_2 como el $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ que ha demostrado tener mejor eficiencia que el TiO_2 en la región de luz UV-A/visible como la luz utilizada en este trabajo, pudiera ser usado para modificar a la membrana y obtener mayor degradación de la molécula azul de metileno.

5.4. Membrana modificada con el compuesto $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$

Esta parte del trabajo muestra los resultados de caracterización obtenidos cuando la membrana fue modificada con el compuesto $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ P25. Las caracterizaciones realizadas fueron espectroscopía Raman, determinación del área superficial (BET) y microscopía SEM. Para evaluar la eficiencia fotocatalítica de la membrana modificada se siguió la degradación de azul de metileno en agua bajo irradiación UV-Visible, mientras que para evaluar la capacidad de filtración de la membrana modificada en superficie se realizaron pruebas con agua destilada y con una solución de albúmina de suero bovino (BSA).

- Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman fue empleada para encontrar las señales correspondientes a las nanopartículas de la heteroestructura $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ P25 en la superficie de las membranas modificadas. Debido a la baja carga de nanopartículas de óxido de plata sobre el óxido de titanio (1.15 % en peso) fue difícil encontrar la señal del Ag_2O . Una característica del óxido de plata es su alta fotosensibilidad, por lo que la exposición a un láser de alta energía lleva a la conversión del Ag_2O en plata metálica, perdiendo la señal¹²⁵. Por esta razón, las mediciones se tuvieron que llevar a cabo rápidamente y empleando una baja potencia del láser. Al tomar estas precauciones, se encontraron dos espectros con una respuesta diferente a la de la membrana según la zona analizada, sugiriendo la presencia de las nanopartículas del compuesto $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ P25 en la superficie de la membrana.

En la Figura 5.37 se muestran 3 espectros diferentes, el correspondiente a la membrana PES se compara contra dos espectros obtenidos en la membrana modificada con el compuesto $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ P25. El espectro de color negro corresponde a la membrana PES sin modificación, mientras que el espectro de color naranja pertenece a las señales atribuidas a la membrana prístina más una señal característica del TiO_2 cerca de 148 cm^{-1} . El espectro de color morado muestra una respuesta completamente diferente, se observa una señal que va desde 380 cm^{-1} hasta 490 cm^{-1} la cual puede atribuirse a valores reportados para AgO , la señal en 389 cm^{-1} es característica de un cambio en el estado de oxidación del Ag_2O a AgO por la potencia del láser, como se sugirió que ocurría con las muestras analizadas en este trabajo y 430 cm^{-1} que también ha sido reportada como la señal característica del Ag_2O ¹²⁶. Señales en 430 cm^{-1} y 490 cm^{-1} han sido asociadas al Ag_2O ¹²⁷ y la señal en 808 cm^{-1} se puede atribuir a la especie Ag_2O debida a la oxidación¹²⁸, como se observa claramente en el espectro obtenido en la Figura 5.37. Estos resultados permiten concluir que el compuesto $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ se encuentra efectivamente en la superficie de la membrana empleando el método de síntesis antes optimizado.

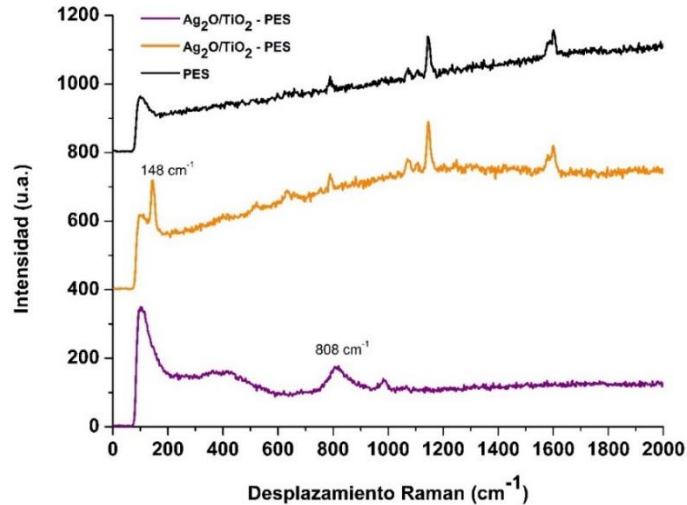


Figura 5.37. Espectros raman de la membrana PES prístina y la membrana modificada con el compuesto $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, analizada en diferentes puntos.

- Adsorción física de nitrógeno

En la Tabla 5.10 se presentan los resultados del área superficial obtenida mediante la adsorción física de nitrógeno en el compuesto $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, el cual presentó un área similar a la del TiO_2 P25 sin modificar. Este resultado se explica por el bajo contenido del óxido de plata en la superficie del semiconductor TiO_2 , por lo que el área superficial no es proclive a sufrir cambios debido a el depósito de nanopartículas pequeñas y bien dispersas, cuya área superficial es por si misma muy baja¹¹¹.

Contrario a lo esperado, la membrana modificada con el compuesto $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ empleando una suspensión a $\text{pH}=3$ presentó un incremento mayor en el área superficial respecto al obtenido posterior a el depósito de nanopartículas de TiO_2 P25. Esto puede deberse a que las nanopartículas del compuesto $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ se dispersan de mejor forma en la superficie de la membrana de PES, resultando en un mayor número de nanopartículas pequeñas que suman al área superficial de la membrana. En contraste, las partículas de TiO_2 tienen una mayor capacidad de aglomeración, incrementando en menor medida el área de la membrana. Aún con estas conjeturas, estudios posteriores son necesarios para aclarar este comportamiento y poder aprovechar la capacidad del compuesto $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ para incrementar el área de la membrana.

Tabla 5.10. Área superficial del compuesto Ag_2O/TiO_2 , la membrana PES prístina y la membrana modificada con el compuesto.

Material	Ag_2O/TiO_2	PES	Ag_2O/TiO_2 - PES
Área Superficial (m^2/g)	52.96	21.38	26.68

- Espectroscopia UV-Vis.

La determinación del valor de brecha prohibida fue realizada para la heteroestructura Ag_2O/TiO_2 mediante la aproximación de Tauc, encontrando un valor de 2.72 eV. El resultado muestra un corrimiento de la brecha prohibida hacia valores dentro del rango de luz visible.

- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Figura 5.38 muestra la micrografía SEM de la membrana modificada en superficie con una suspensión a pH=3 del compuesto Ag_2O/TiO_2 P25. El lado superior muestra la presencia de las nanopartículas en forma de una capa más uniforme, en comparación con la micrografía de la membrana prístina o cualquiera de las membranas modificadas con nanopartículas de TiO_2 P25. Esta capa uniforme hace concordancia con un área superficial más alta, sugiriendo que la presencia del óxido de plata incrementa la dispersión y mejora la adherencia de las nanopartículas a la membrana.

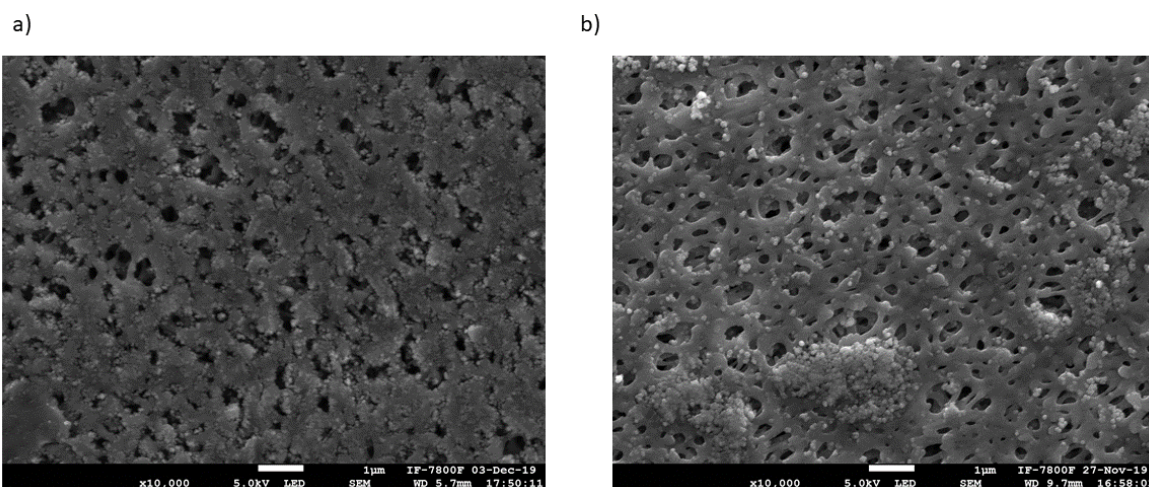


Figura 5.38. Micrografía SEM de la membrana PES modificada con la heteroestructura Ag_2O/TiO_2 P25 a) lado superior y b) lado inferior.

- Degradación fotocatalítica de azul de metileno (Lámpara: UV-A/Visible)

En la Figura 5.39 se muestran las tasas de degradación de la molécula de azul de metileno empleando las membranas modificadas en superficie con el compuesto $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$.

El resultado muestra claramente como la membrana modificada con una suspensión del compuesto $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ a $\text{pH}=3$ presenta la mejor actividad fotocatalítica, alcanzando un 95% de degradación de la molécula de azul de metileno en 90 minutos y el 99% a los 120 minutos de reacción. Esto sugiere una mejoría en la actividad fotocatalítica al comparar dicha modificación con respecto a una membrana modificada con TiO_2 P25 por una hora a un $\text{pH}=5$. Las modificaciones superficiales de la membrana con el compuesto empleando condiciones de pH más básico no muestran una mejoría en la actividad fotocatalítica respecto a alguna de las membranas modificadas en superficie únicamente con nanopartículas de TiO_2 P25, durante la dispersión de las suspensiones en el baño ultrasónico se observó un cambio de coloración de la suspensión, sugiriendo un cambio en el estado de oxidación del óxido de plata, el cual no es solamente fotosensible y termosensible, sino que puede presentar cambios en el estado de oxidación en función del pH del medio¹²⁹ y posiblemente se vea afectado por las ondas de ultrasonido impactando posteriormente en el proceso de degradación de azul de metileno.

Las cinéticas de degradación que se obtuvieron para las membranas modificadas con suspensiones a $\text{pH}=1$ y $\text{pH}=3$ con un ajuste de pseudo primer orden (b) Figura 5.39) muestran que la membrana modificada más eficiente en el proceso de fotocatalisis es aquella en la que se empleó una suspensión a $\text{pH} = 3$. La presencia del óxido de plata resulta en una mayor actividad fotocatalítica y se debe evaluar el desempeño de la membrana modificada al emplearla en el proceso de filtración.

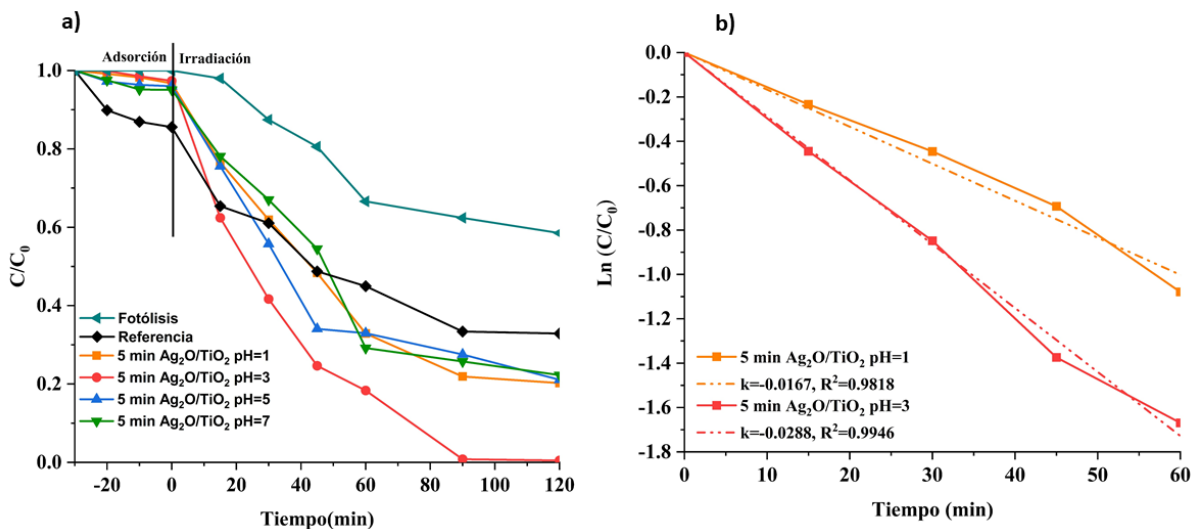


Figura 5.39. Gráfica de degradación fotolítica y fotocatalítica de azul de metileno empleando la membrana de PES sin modificar y las membranas modificadas a diferentes valores de pH con un tiempo de inmersión de la membrana de 5 minutos.

- Dispersión de luz dinámica

Se obtuvo el tamaño de partícula de la heteroestructura Ag_2O/TiO_2 en función del valor de pH en la suspensión. Los resultados muestran que cuando el valor de pH de la suspensión es igual a 5 se tiene un tamaño de partícula más grande que lo observado a otros valores de pH (1, 3 y 7). Al determinar el valor del punto isoeléctrico de las partículas de Ag_2O/TiO_2 (P.I. = 4) se observó un decremento en comparación con el valor obtenido para el TiO_2 sin modificación (P.I. = 6.2). Ello implica que cuando la suspensión se encuentra a valores cercanos al punto isoeléctrico ocurre una desestabilización de cargas de las nanopartículas y se comienzan a formar agregados, por lo que el tamaño secundario de partícula tiende a crecer, en este caso a pH=5 encontramos un valor alto en el tamaño hidrodinámico de las partículas reafirmando este comportamiento. En este orden de ideas, cuando la suspensión de Ag_2O/TiO_2 se encuentra a un valor de pH de 3, existe una menor formación de aglomerados y por ello un menor tamaño secundario de partícula, permitiendo un depósito del compuesto más homogéneo en la superficie de la membrana. Con ello se reafirma la explicación dada al incremento del área superficial específica de la membrana al ser modificada con el compuesto Ag_2O/TiO_2 en una suspensión a un pH=3.

Tabla 5.11. Tamaño de partícula del compuesto $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ en las suspensiones a diferentes pH.

pH	1	3	5	7
Tamaño (nm)	591.65 ± 6	239.1 ± 10	414.8 ± 15	400 ± 2

- Proceso de filtración

El proceso de filtración con la membrana modificada con una suspensión a pH=3 del compuesto $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ mostró una respuesta poco favorable en comparación con la membrana sin modificación superficial; ello se puede observar en la Figura 5.40 en términos de flux. Como se puede observar, el flux del proceso disminuyó alrededor de un 10% del total en los 180 minutos, siendo desfavorable para el proceso de filtración ya que parece que hay un impedimento mayor en el flujo de agua que puede pasar a través de la membrana. Esto puede deberse a dos condiciones, la primera es un taponamiento de los poros de la membrana por el depósito de la heteroestructura, mientras que la segunda se relaciona con un cambio en el ángulo de contacto de la membrana, implicando un incremento en la hidrofobicidad de la membrana. En estudios previos dentro del grupo de trabajo se ha observado que al formar películas delgadas con el compuesto $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ sobre superficies poliméricas, como policarbonato, el ángulo de contacto se modifica hasta valores de 120° , lo que implica un incremento en la hidrofobicidad de la superficie. Este resultado sugiere que el mismo fenómeno puede ocurrir al modificar la membrana de PES con esta heteroestructura, generando que la permeabilidad de la membrana disminuya y con ello el flux.

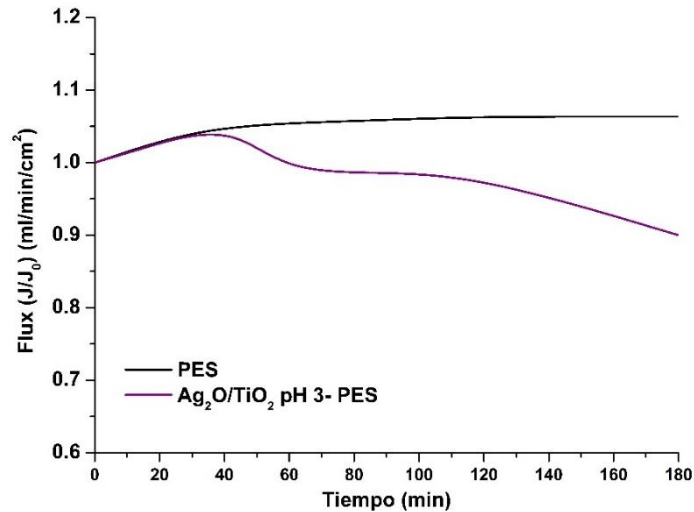


Figura 5.40. . Flux de la membrana de PES prístina y la membrana modificada con nanopartículas del composito Ag_2O/TiO_2 .

- Proceso de filtración con albúmina de suero bovino (BSA).

La Figura 5.41 muestra los valores de flux de la membrana de PES prístina y de la membrana modificada con el composito Ag_2O/TiO_2 empleando una suspensión a $pH=3$ cuando se filtra una disolución de albúmina de suero bovino (BSA). Se observa claramente una disminución en el flux para ambas membranas a lo largo del tiempo, siendo la membrana PES prístina la que mostró un mayor decaimiento. La membrana Ag_2O/TiO_2 -PES presentó un flux inicial menor que el flux presentado por la membrana PES prístina sin embargo, el decaimiento que presenta la membrana sin modificar alcanza un flux casi nulo; mientras que la membrana Ag_2O/TiO_2 tiene la capacidad de mantener el flux estable durante más tiempo. Esto se explica por la interacción que se tiene entre el compuesto orgánico (BSA) y la membrana modificada. El composito Ag_2O/TiO_2 tiene un punto isoelectrico cercano a 4, por lo que al entrar en contacto con una disolución de BSA a $pH = 7$ las nanopartículas del composito presentan una carga superficial negativa. En la disolución, la albúmina de suero bovino tiene una carga negativa, por lo que se presenta el fenómeno de exclusión aniónica entre la membrana y las nanopartículas soportadas uniformemente en la membrana. Ello trae como consecuencia una disminución en la capacidad de formar la capa de ensuciamiento.

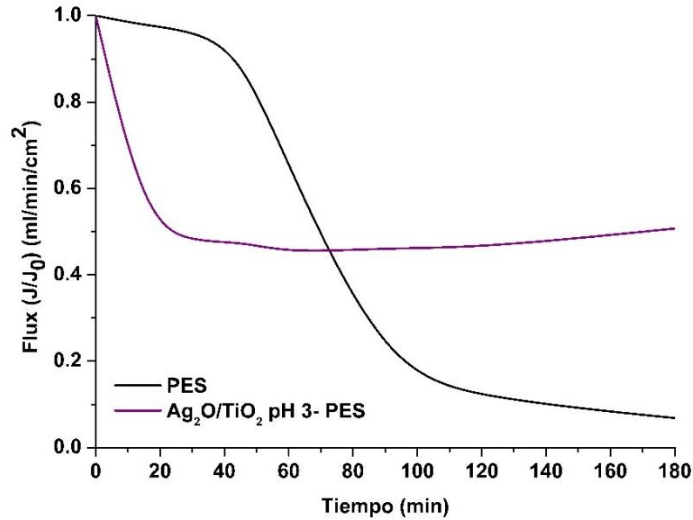


Figura 5.41. Flux empleando la membrana prístina y la membrana modificada con el compuesto Ag_2O/TiO_2 a pH 3 en la filtración de albúmina de suero bovino.

- Degradación fotocatalítica de azul de metileno en varios ciclos consecutivos de reacción (Lámpara: UV-A/Visible).

Es importante evaluar si el compuesto en la superficie de la membrana mejora la eficiencia del proceso fotocatalítico en comparación con la membrana modificada con nanopartículas de TiO_2 P25 ambas membranas obtenidas empleando las condiciones óptimas de síntesis en cada caso. Por ello se decidió evaluar la capacidad de reuso de la membrana PES prístina, la membrana TiO_2 -PES y la membrana modificada con el compuesto Ag_2O/TiO_2 P25 usando una suspensión a pH=3. En la Figura 5.42 se observan las tasas de degradación de azul de metileno después de cuatro ciclos consecutivos de reacción, cada uno de 60 minutos. La membrana PES prístina mostró una tasa de degradación del 55% en el primer ciclo de reacción. No obstante, conforme se presentan nuevos ciclos de reacción, esta tasa de eficiencia se reduce hasta 28%, evidenciando el efecto del ensuciamiento de la membrana, el cual disminuye su capacidad de adsorber a la molécula orgánica.

Al comparar el desempeño fotocatalítico de las membranas modificadas en superficie, se tiene que la tasa de degradación alcanzada con la membrana Ag_2O/TiO_2 -PES fue mayor a lo observado para la membrana modificada en superficie con nanopartículas de TiO_2 P25. Las dos membranas modificadas presentan desde el primer ciclo un porcentaje de degradación mayor al de la membrana PES prístina, alcanzando 81% con la membrana TiO_2 -PES y 85% de degradación con la membrana Ag_2O/TiO_2 -PES. Posteriormente, conforme avanzan los

ciclos de reacción, la eficiencia cae hasta 63% para la membrana TiO_2 -PES y 70% para la membrana $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ -PES, que presentó el mismo porcentaje de degradación en el tercer y cuarto ciclo.

Este resultado infiere que aún con las nanopartículas de semiconductores en la membrana, existe un decaimiento en la capacidad de degradación de la molécula con cada ciclo de reacción. La membrana modificada superficialmente con nanopartículas de la heteroestructura $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ presentó una mayor capacidad de reutilización. Esto quiere decir que la presencia del Ag_2O depositado sobre el TiO_2 P25 mejora la eficiencia fotocatalítica del proceso y provee de estabilidad a la membrana. La presencia del composito parece volver más eficiente la degradación de la molécula azul de metileno, debido a la capacidad del Ag_2O de funcionar como trampa de electrones, disminuyendo la recombinación de los portadores de carga a lo largo de los ciclos de reacción.

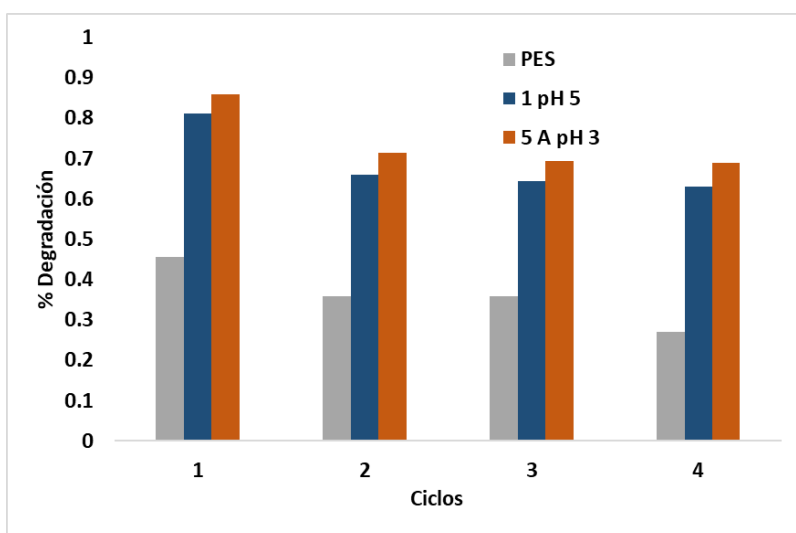


Figura 5.42. Ciclos de reacción de la degradación de azul de metileno, empleando la membrana PES prístina, la membrana modificada por una hora a $\text{pH}=5$ y la membrana modificada con el composito $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$.

Capítulo Sexto: Conclusiones

- Una membrana de polietersulfona (PES) puede ser fácilmente modificada en superficie mediante el ensamblaje con nanopartículas de óxido de titanio. En este proceso se pueden usar suspensiones del semiconductor a baja concentración (1 g/L) y bajos tiempos de inmersión de la membrana (de 5 minutos a una hora).
- Emplear una punta ultrasónica para dispersar la suspensión de TiO₂ P25 mejora la unión con la membrana provocando una disminución en el ángulo de contacto de la membrana.
- El pH de la suspensión de TiO₂ P25 tiene un efecto en la cantidad de nanopartículas del semiconductor que pueden unirse a la superficie de la membrana; un pH cercano al punto isoeléctrico (pH=6.2) del material provocará una mayor cantidad de TiO₂ unido a la membrana.
- La presencia de TiO₂ en la membrana disminuye la adsorción de albúmina de suero bovino (BSA) debido a las interacciones electrostáticas que ocurren entre la proteína y las nanopartículas soportadas. Debido a esto se considera que las membranas modificadas pueden presentar mayores tasas de rechazo para moléculas orgánicas de carga negativa.
- Las nanopartículas de TiO₂ en la membrana son fotocatalíticamente activas para la degradación de la molécula azul de metileno.
- Los radicales hidroxilo ([•]OH) producidos por las nanopartículas del semiconductor unido a la membrana pueden descomponer a la membrana, afectando su estructura.
- La dispersión del composito Ag₂O/TiO₂ empleando un baño ultrasónico tiene la capacidad de formar una suspensión que permita que una membrana PES sea modificada superficialmente.
- La heteroestructura Ag₂O/TiO₂ demostró ser fotoactiva bajo luz solar simulada al igual que el TiO₂ P25, no obstante, logró mayor eficiencia en ciclos de reuso.
- El depósito del composito Ag₂O/TiO₂ sobre la membrana disminuye el valor de flux al filtrar agua destilada. Sin embargo, la carga superficial de la membrana modificada ayuda en el rechazo de la albúmina de suero bovino (BSA), pudiendo mantener un valor estable de flux durante más tiempo que la membrana PES prístina. Por lo que,

la membrana modificada con el composito puede ser útil en el rechazo de compuestos de carga contraria a pesar de tener baja permeabilidad.

6.1. Perspectivas

- Debido al ataque de los radicales hidroxilos a la membrana se puede estudiar la manera de proteger a la membrana sin afectar el proceso de filtración.
- Realizar estudios adicionales a las membranas modificadas con la heteroestructura $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ para entender su comportamiento en procesos fotocatalíticos; para esto sería necesario evaluar el ángulo de contacto de la membrana, análisis termogravimétricos, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).
- La heteroestructura $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ ha demostrado ser más eficiente que el TiO_2 P25 en procesos de fotocátalisis cuando se emplean en forma de polvos; se debe estudiar la razón por la que al unir la heteroestructura a la membrana no presenta la misma respuesta.
- Evaluar la capacidad de utilizar la membrana en un proceso de filtración-degradación.
- Probar otros materiales que no tengan producción de radicales hidroxilos y provoquen degradación de contaminantes vía electrones, pudiendo emplearse sin provocar un daño a la membrana.

Capítulo séptimo: Referencias

1. Sharma, A., Burn, S., Gardner, T. & Gregory, A. Role of decentralised systems in the transition of urban water systems. *Water Sci. Technol. Water Supply* **10**, 577–583 (2010).
2. Brooks, B. W., Riley, T. M. & Taylor, R. D. Water quality of effluent-dominated ecosystems: Ecotoxicological, hydrological, and management considerations. *Hydrobiologia* **556**, 365–379 (2006).
3. Nghiem, L. D. Removal of emerging trace organic contaminants by nanofiltration and reverse osmosis. *Sch. Civ. Min. Environ. Eng. Univ. Wollongong, Wollongong* 214 (2005).
4. Yoon, Y. & Lueptow, R. M. Removal of organic contaminants by RO and NF membranes. *J. Memb. Sci.* **261**, 76–86 (2005).
5. Cath, T. Y., Childress, A. E. & Elimelech, M. Forward osmosis : Principles , applications , and recent developments. *J. Memb. Sci.* **281**, 70–87 (2006).
6. Grafton, Q., Wyrwoll, P., White, C. & Allendes, D. *Global Water Issues and Insights*. (ANU Press, 2014).
7. Mekonnen, M. M. & Hoekstra, A. Y. Four billion people facing severe water scarcity. *Sci. Adv.* **2**, 1–7 (2016).
8. Eslamian, S. *URBAN WATER REUSE*. (Taylor & Francis, 2016).
9. Schweitzer, L. & Noblet, J. Water Contamination and Pollution. (2018). doi:10.1016/B978-0-12-809270-5.00011-X
10. Jain, R., Camarillo, M. K. & Stringfellow, W. T. Threats. in *Drinking Water Security for Engineers, Planners, and Managers*. 45–67 (Elsevier Inc., 2014). doi:10.1016/B978-0-12-411466-1.00003-3
11. Alvarez-Herrero, A., Fort, A. J., Guerrero, H. & Bernabeu, E. Ellipsometric characterization and influence of relative humidity on TiO₂ layers optical properties. *Thin Solid Films* **349**, 212–219 (1999).
12. Zheng, X., Shen, Z.-P., Shi, L., Cheng, R. & Yuan, D.-H. Photocatalytic Membrane Reactors (PMRs) in Water Treatment: Configurations and Influencing Factors. *Catalysts* **7**, 224 (2017).
13. Alonso, J. J. S. & Melián-martel, N. *Environmental Regulations — Inland and Coastal Desalination Case Studies. Sustainable Desalination Handbook* (Elsevier Inc., 2018). doi:10.1016/B978-0-12-809240-8.00010-1
14. Fane, A. G., Tang, C. Y. & Wang, R. *Membrane Technology for Water : Microfiltration , Ultrafiltration , Nanofiltration , and Reverse Osmosis*. (Elsevier B.V., 2011). doi:10.1016/B978-0-444-53199-5.00091-9
15. Goh, P. S. & Ismail, A. F. A review on inorganic membranes for desalination and wastewater treatment. *Desalination* **434**, 60–80 (2018).

16. Mohshim, D. F., Mukhtar, H. Bin, Man, Z. & Nasir, R. Latest Development on Membrane Fabrication for Natural Gas Purification: A Review. *J. Eng. (United Kingdom)* **2013**, 1–7 (2013).
17. Song, L., Zhu, B., Gray, S., Duke, M. & Muthukumaran, S. Performance of Hybrid Photocatalytic-Ceramic Membrane System for the Treatment of Secondary Effluent. (2017). doi:10.3390/membranes7020020
18. Basile, A., Di Paola, L., Faisal, I. H. & Piermonte, V. *Membrane Reactors for Energy Applications and Basic Chemical Production*. (2015).
19. Warsinger, D. M. *et al.* Progress in Polymer Science A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse. *Prog. Polym. Sci.* **81**, 209–237 (2018).
20. Fard, A. K. *et al.* Inorganic membranes: Preparation and application for water treatment and desalination. *Materials (Basel)*. **11**, 1–47 (2018).
21. Ng, L. Y., Mohammad, A. W., Leo, C. P. & Hilal, N. Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: A comprehensive review. *Desalination* **308**, 15–33 (2013).
22. Mozia, S., Morawski, A. W., Molinari, R., Palmisano, L. & Loddo, V. *Photocatalytic membrane reactors: fundamentals, membrane materials and operational issues. Handbook of membrane reactors: Volume 2: Reactor types and industrial applications* (Woodhead Publishing Limited, 2013). doi:10.1533/9780857097347.1.236
23. Bellona, C., Drewes, E., Xu, P. & Amy, G. Factors affecting the rejection of organic solutes during NF / RO treatment — a literature review. *Water Res.* **38**, 2795–2809 (2004).
24. Singh, R. *Membrane technology and engineering for water purification*. (Elsevier, 2015).
25. Bruggen, B. Van Der, Vandecasteele, C., Gestel, T. Van, Doyenb, W. & Leysenb, R. Review of Pressure-Driven Membrane Processes. (2003).
26. Vezzani, D. & Bandini, S. Donnan equilibrium and dielectric exclusion for characterization of nanofiltration membranes. *Desalination* **149**, 477–483 (2002).
27. Ulbricht, M., Richau, K. & Kamusewitz, H. Chemically and morphologically defined ultrafiltration membrane surfaces prepared by heterogeneous photo-initiated graft polymerization. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **138**, 353–366 (1998).
28. Gerard, R., Hachisuka, H. & Hirose, M. New membrane developments expanding the horizon for the application of reverse osmosis technology. *Desalination* **119**, 47–55 (1998).
29. Jung, B. Preparation of hydrophilic polyacrylonitrile blend membranes for ultrafiltration. *J. Memb. Sci.* **229**, 129–136 (2004).
30. Separation of diffusion and perfusion in intravoxel incoherent motion MR imaging Separation of diffusion and perfusion in intravoxel incoherent motion MR

- imaging. No Title Ворона. *Птицы* **1**, 12–17 (1988).
31. Ramesh Babu, P. & Gaikar, V. G. Membrane characteristics as determinant in fouling of UF membranes. *Sep. Purif. Technol.* **24**, 23–34 (2001).
 32. *MEMBRANE SEPARATIONS TECHNOLOGY Principles and Applications*. (Elsevier B.V., 1995).
 33. Van Der Bruggen, B., Braeken, L. & Vandecasteele, C. Flux decline in nanofiltration due to adsorption of organic compounds. *Sep. Purif. Technol.* **29**, 23–31 (2002).
 34. Braeken, L., Boussu, K., Van Der Bruggen, B. & Vandecasteele, C. Modeling of the adsorption of organic compounds on polymeric nanofiltration membranes in solutions containing two compounds. *ChemPhysChem* **6**, 1606–1612 (2005).
 35. Das, R. *et al.* Carbon nanotube membranes for water purification : A bright future in water desalination. *Desalination* **336**, 97–109 (2014).
 36. Sogaard, E. G. *Chemistry of Advance Environment Purification Processes of Water*. Elsevier (2014).
 37. Verliefde, A. R. D. *et al.* Influence of membrane fouling by (pretreated) surface water on rejection of pharmaceutically active compounds (PhACs) by nanofiltration membranes. *J. Memb. Sci.* **330**, 90–103 (2009).
 38. Prihasto, N., Liu, Q. & Kim, S. Pre-treatment strategies for seawater desalination by reverse osmosis system. *DES* **249**, 308–316 (2009).
 39. Gao, W. *et al.* Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review. *Desalination* **272**, 1–8 (2011).
 40. Kwon, B., Park, N. & Cho, J. Effect of algae on fouling and efficiency of UF membranes. *Desalination* **179**, 203–214 (2005).
 41. Lee, E. K., Chen, V. & Fane, A. G. Natural organic matter (NOM) fouling in low pressure membrane filtration - effect of membranes and operation modes. *Desalination* **218**, 257–270 (2008).
 42. Luo, M. L., Zhao, J. Q., Tang, W. & Pu, C. S. Hydrophilic modification of poly(ether sulfone) ultrafiltration membrane surface by self-assembly of TiO₂nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **249**, 76–84 (2005).
 43. Voutchkov, N. Considerations for selection of seawater filtration pretreatment system. *DES* **261**, 354–364 (2010).
 44. Valavala, R., Sohn, J., Han, J., Her, N. & Yoon, Y. Pretreatment in Reverse Osmosis Seawater Desalination : A Short Review. **16**, 205–212 (2011).
 45. Ahmad, A. L., Che Lah, N. F., Ismail, S. & Ooi, B. S. Membrane antifouling methods and alternatives: Ultrasound approach. *Sep. Purif. Rev.* **41**, 318–346 (2012).
 46. Mi, B. & Elimelech, M. Organic fouling of forward osmosis membranes : Fouling reversibility and cleaning without chemical reagents. **348**, 337–345 (2010).

47. Ahmad, A. L. & Ibrahim, N. Automated electrophoretic membrane cleaning for dead-end microfiltration and ultrafiltration. *Sep. Purif. Technol.* **29**, 105–112 (2002).
48. Pabby, A. K., Rizvi, S. & Sastre, A. M. *Hanbook of Membrane Separations*. Taylor & Francis Group **1**, (2009).
49. Latt, K. K. & Kobayashi, T. Ultrasound-membrane hybrid processes for enhancement of filtration properties. *Ultrason. Sonochem.* **13**, 321–328 (2006).
50. Damodar, R. A., You, S. J. & Chou, H. H. Study the self cleaning, antibacterial and photocatalytic properties of TiO₂ entrapped PVDF membranes. *J. Hazard. Mater.* **172**, 1321–1328 (2009).
51. Yang, Y., Zhang, H., Wang, P., Zheng, Q. & Li, J. The influence of nano-sized TiO₂ fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane. *J. Memb. Sci.* **288**, 231–238 (2007).
52. Wang, J. *et al.* Construction of TiO₂@graphene oxide incorporated antifouling nanofiltration membrane with elevated filtration performance. *J. Memb. Sci.* **533**, 279–288 (2017).
53. Radjenovic, J., Petrovic, M., Ventura, F. & Barcelo, D. Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. **42**, 3601–3610 (2008).
54. Ng, H. Y. *et al.* Treatment of RO brine – towards sustainable water reclamation practice. 931–936 (2008). doi:10.2166/wst.2008.713
55. Charisiadis, C. *Brine Zero Liquid Discharge (ZLD) Fundamentals and Design*. (Lenntech, 2018).
56. Electrodialysis, R., Power, A., Publishable, F. & Report, S. Electricity from Brine The future of Sustainable Energy. 1–29
57. Reinhard, M., Goodman, N. L., Mccarty, P. L. & Argo, D. G. Removing Trace Organics JJYR everse Osmosis Using Cellulose Acetate and Polyamide Membranes. *Am. Water Work. Assoc.* 163–174 (1986). doi:10.1002/j.1551-8833.1986.tb05728.x
58. Daughton, C. G. Non-regulated water contaminants: Emerging research. *Environ. Impact Assess. Rev.* **24**, 711–732 (2004).
59. Lapworth, D. J., Baran, N., Stuart, M. E. & Ward, R. S. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environ. Pollut.* **163**, 287–303 (2012).
60. Becerril, J. Contaminantes emergentes en el agua. *Rev. Digit. Univ.* **10**, 1–7 (2009).
61. Pal, A., Gin, K. Y. H., Lin, A. Y. C. & Reinhard, M. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Sci. Total Environ.* **408**, 6062–6069 (2010).
62. Gonzalez, S. & Petrovic, M. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trends Anal. Chem.* **22**, 685–696 (2003).

63. Siemens, J., Huschek, G., Siebe, C. & Kaupenjohann, M. Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world ' s largest wastewater irrigation system , Mexico City – Mezquital Valley. **42**, 2124–2134 (2008).
64. Peck, A. M. Analytical methods for the determination of persistent ingredients of personal care products in environmental matrices. *Anal. Bioanal. Chem.* **386**, 907–939 (2006).
65. Pereira, L. C. *et al.* A perspective on the potential risks of emerging contaminants to human and environmental health. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **22**, 13800–13823 (2015).
66. Milić, N. *et al.* Occurrence of antibiotics as emerging contaminant substances in aquatic environment. *Int. J. Environ. Health Res.* **23**, 296–310 (2013).
67. Daughton, C. G. & Ternes, T. A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environ. Health Perspect.* **107**, 907–938 (1999).
68. Oller, I., Malato, S. & Sánchez-pérez, J. A. Science of the Total Environment Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination — A review. *Sci. Total Environ.* **409**, 4141–4166 (2011).
69. Oturan, M. A. & Aaron, J. *Advanced Oxidation Processes in Water / Wastewater Treatment : Principles and Applications . A Review in Water / Wastewater Treatment : Principles and Applications . A Review.* **3389**, (Taylor & Francis, 2014).
70. Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K. & Saint, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res.* **44**, 2997–3027 (2010).
71. Durán-álvarez, J. C., Avella, E. & Zanella, R. Descontaminación de agua utilizando nanomateriales y procesos fotocatalíticos. **8**, 17–39 (2015).
72. Herrmann, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today C* **53**, 115–129 (1999).
73. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. & Bahnemann, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* **95**, 69–96 (1995).
74. Muneer, M., Bahnemann, D. & Qamar, M. Photocatalysed reaction of few selected organic systems in presence of titanium dioxide. **289**, 224–230 (2005).
75. Deng, Y. & Zhao, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Curr. Pollut. Reports* **1**, 167–176 (2015).
76. Ibhaddon, A. O. & Fitzpatrick, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. 189–218 (2013). doi:10.3390/catal3010189
77. Oros-Ruiz, S., Zanella, R. & Prado, B. Photocatalytic degradation of trimethoprim by metallic nanoparticles supported on TiO₂-P25. *J. Hazard. Mater.* **263**, 28–35 (2013).
78. Cushing, S. K. *et al.* Transfer from Metal to Semiconductor. (2012).

79. Schneider, J. *et al.* Understanding TiO₂ Photocatalysis : Mechanisms and Materials. (2014). doi:10.1021/cr5001892
80. Hashimoto Kazuhito, Irie, H. & Akira, F. TiO₂ Photocatalysis : A Historical Overview and Future Prospects. *Japan Soc. Appl. Phys.* **8269**, 8269–8285 (2005).
81. Sachs, M. *et al.* Evaluation of Surface State Mediated Charge Recombination in Anatase and Rutile TiO₂. *J. Phys. Chem. Lett* (2016). doi:10.1021/acs.jpcclett.6b01501
82. Hurum, D. C., Agrios, A. G., Gray, K. A., Rajh, T. & Thurnauer, M. C. Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR. 4545–4549 (2003).
83. Oros-ruiz, S., Zanella, R., Collins, S. E., Hernández-gordillo, A. & Gómez, R. Photocatalytic hydrogen production by Au – M x O y (M _ Ag , Cu , Ni) catalysts supported on TiO₂. **47**, 1–6 (2014).
84. Huang, X., Leal, M. & Li, Q. Degradation of natural organic matter by TiO₂ photocatalytic oxidation and its effect on fouling of low-pressure membranes. *Water Res.* **42**, 1142–1150 (2008).
85. Tian, Y. & Tatsuma, T. Mechanisms and applications of plasmon-induced charge separation at TiO₂ films loaded with gold nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7632–7637 (2005).
86. Primo, A., Corma, A. & García, H. Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 886–910 (2011).
87. Kerkez, Ö. & Boz, İ. Photodegradation of Methylene Blue with Ag₂O/TiO₂ under Visible Light: Operational Parameters. *Chem. Eng. Commun.* **202**, 534–541 (2015).
88. Ren, H. T. & Yang, Q. Fabrication of Ag₂O/TiO₂ with enhanced photocatalytic performances for dye pollutants degradation by a pH-induced method. *Appl. Surf. Sci.* **396**, 530–538 (2017).
89. Hu, X., Hu, C. & Wang, R. Enhanced solar photodegradation of toxic pollutants by long-lived electrons in Ag-Ag₂O nanocomposites. *Appl. Catal. B Environ.* **176–177**, 637–645 (2015).
90. Tan, T. T. Y., Yip, C. K., Beydoun, D. & Amal, R. Effects of nano-Ag particles loading on TiO₂ photocatalytic reduction of selenate ions. *Chem. Eng. J.* **95**, 179–186 (2003).
91. Song, L., Zhu, B., Gray, S., Duke, M. & Muthukumaran, S. Hybrid processes combining photocatalysis and ceramic membrane filtration for degradation of humic acids in saline water. *Membranes (Basel)*. **6**, 1–14 (2016).
92. Mozia, S. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. *Sep. Purif. Technol.* **73**, 71–91 (2010).
93. Gao, Y., Hu, M. & Mi, B. Membrane surface modification with TiO₂-graphene oxide

- for enhanced photocatalytic performance. *J. Memb. Sci.* **455**, 349–356 (2014).
94. Xu, Z. L. & Qusay, F. A. Polyethersulfone (PES) hollow fiber ultrafiltration membranes prepared by PES/non-solvent/NMP solution. *J. Memb. Sci.* **233**, 101–111 (2004).
 95. Fujishima, A., Rao, T. N. & Tryk, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **1**, 1–21 (2000).
 96. Bae, T. H., Kim, I. C. & Tak, T. M. Preparation and characterization of fouling-resistant TiO₂ self-assembled nanocomposite membranes. *J. Memb. Sci.* **275**, 1–5 (2006).
 97. Zhang, X., Zhang, T., Ng, J. & Sun, D. D. High-performance multifunctional TiO₂ nanowire ultrafiltration membrane with a hierarchical layer structure for water treatment. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 3731–3736 (2009).
 98. Bae, T. H. & Tak, T. M. Effect of TiO₂ nanoparticles on fouling mitigation of ultrafiltration membranes for activated sludge filtration. *J. Memb. Sci.* **249**, 1–8 (2005).
 99. Tahiri, O., Trong, Q., Mbareck, C. & Rhlalou, T. Applied Catalysis A: General Elaboration and study of poly (vinylidene fluoride)– anatase TiO₂ composite membranes in photocatalytic degradation of dyes. *Appl. Catal. A Gen.* **358**, 13–20 (2009).
 100. Rahimpour, A., Madaeni, S. S., Taheri, A. H. & Mansourpanah, Y. Coupling TiO₂ nanoparticles with UV irradiation for modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes. *J. Memb. Sci.* **313**, 158–169 (2008).
 101. Chakraborty, S. *et al.* Photocatalytic hollow fiber membranes for the degradation of pharmaceutical compounds in wastewater. *J. Environ. Chem. Eng.* **5**, 5014–5024 (2017).
 102. Fischer, K., Grimm, M., Dietrich, C. & Gläser, R. Photoactive microfiltration Membranes via Directed synthesis of TiO₂ Nanoparticles on the polymer surface for removal of Drugs from water. *J. Memb. Sci.* (2015). doi:10.1016/j.memsci.2015.01.009
 103. Vankelecom, I. F. J. Polymeric membranes in catalytic reactors. *Chem. Rev.* **102**, 3779–3810 (2002).
 104. Bellobono, I. R., Bonardi, M., Castellano, L., Selli, E. & Righetto, L. Degradation of some chloro-aliphatic water contaminants by photocatalytic membranes immobilizing titanium dioxide. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **67**, 109–115 (1992).
 105. Molinari, R., Palmisano, L., Drioli, E. & Schiavello, M. Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification. *J. Memb. Sci.* **206**, 399–415 (2002).
 106. Lee, S. J., Han, S. W., Yoon, M. & Kim, K. Adsorption characteristics of 4-dimethylaminobenzoic acid on silver and titania: Diffuse reflectance infrared Fourier

- transform spectroscopy study. *Vib. Spectrosc.* **24**, 265–275 (2000).
107. Fischer, K. *et al.* Synthesis of high crystalline TiO_2 nanoparticles on a polymer membrane to degrade pollutants from water. *Catalysts* **8**, (2018).
 108. Williams, G., Seger, B. & Kamt, P. V. TiO_2 -graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide. *ACS Nano* **2**, 1487–1491 (2008).
 109. Zanella, R. *et al.* Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO_2 . 7634–7642 (2002).
 110. Sandoval, A., Delannoy, L., Méthivier, C., Louis, C. & Zanella, R. Synergetic effect in bimetallic Au-Ag/ TiO_2 catalysts for CO oxidation: New insights from in situ characterization. *Appl. Catal. A Gen.* **504**, 287–294 (2015).
 111. Durán-álvarez, J. C., Hernández-morales, V. A., Rodríguez-varela, M. & Guerrero-araque, D. Ag $_2$ O / TiO_2 nanostructures for the photocatalytic mineralization of the highly recalcitrant pollutant iopromide in pure and tap water. *Catal. Today* 1–11 (2019). doi:10.1016/j.cattod.2019.01.027
 112. Wang, W. K. *et al.* Self-induced synthesis of phase-junction TiO_2 with a tailored rutile to anatase ratio below phase transition temperature. *Sci. Rep.* **6**, 1–10 (2016).
 113. Ohsaka, T., Izumi, F. & Fujiki, Y. Raman spectrum of anatase, TiO_2 . *J. Raman Spectrosc.* **7**, 321–324 (1978).
 114. Balachandran, U. & Eror, N. G. Raman spectra of titanium dioxide. *J. Solid State Chem.* **42**, 276–282 (1982).
 115. Alenazi, N. A., Hussein, M. A., Alamry, K. A. & Asiri, A. M. Modified polyether-sulfone membrane: A mini review. *Des. Monomers Polym.* **20**, 532–546 (2017).
 116. Gohari, B. & Abu-Zahra, N. Polyethersulfone Membranes Prepared with 3-Aminopropyltriethoxysilane Modified Alumina Nanoparticles for Cu(II) Removal from Water. *ACS Omega* **3**, 10154–10162 (2018).
 117. Zhang, J., Zhou, P., Liu, J. & Yu, J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO_2 . *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 20382–20386 (2014).
 118. Zhang, R. X., Braeken, L., Luis, P., Wang, X. L. & Van der Bruggen, B. Novel binding procedure of TiO_2 nanoparticles to thin film composite membranes via self-polymerized polydopamine. *J. Memb. Sci.* **437**, 179–188 (2013).
 119. Chin, S. S., Chiang, K. & Fane, A. G. The stability of polymeric membranes in a TiO_2 photocatalysis process. *J. Memb. Sci.* **275**, 202–211 (2006).
 120. Zhang, J. & Nosaka, Y. Mechanism of the OH Radical Generation in Photocatalysis with TiO_2 of Different Crystalline Types. *J. Phys. Chem. C* **118**, 10824–10832 (2014).
 121. Gironès, M., Borneman, Z., Lammertink, R. G. H. & Wessling, M. The role of wetting on the water flux performance of microsieve membranes. *J. Memb. Sci.* **259**, 55–64

(2005).

122. Pourjafar, S., Rahimpour, A. & Jahanshahi, M. Synthesis and characterization of PVA/PES thin film composite nanofiltration membrane modified with TiO₂ nanoparticles for better performance and surface properties. *J. Ind. Eng. Chem.* **18**, 1398–1405 (2012).
123. Sotto, A. *et al.* Effect of nanoparticle aggregation at low concentrations of TiO₂ on the hydrophilicity, morphology, and fouling resistance of PES-TiO₂ membranes. *J. Colloid Interface Sci.* **363**, 540–550 (2011).
124. Razmjou, A., Mansouri, J. & Chen, V. The effects of mechanical and chemical modification of TiO₂ nanoparticles on the surface chemistry, structure and fouling performance of PES ultrafiltration membranes. *J. Memb. Sci.* **378**, 73–84 (2011).
125. Kötzt, R. & Yeager, E. Raman studies of the silver/silver oxide electrode. *J. Electroanal. Chem.* **111**, 105–110 (1980).
126. Millar, G. J., Nelson, M. L. & Uwins, P. J. R. A combined environmental scanning electron microscopy and Raman microscopy study of methanol oxidation on silver(I) oxide. *Catal. Letters* **43**, 97–105 (1997).
127. Waterhouse, G. I. N., Bowmaker, G. A. & Metson, J. B. The thermal decomposition of silver (I, III) oxide: A combined XRD, FT-IR and Raman spectroscopic study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 3838–3845 (2001).
128. Bao, X., Muhler, M., Pettinger, B., Schlögl, R. & Ertl, G. On the nature of the active state of silver during catalytic oxidation of methanol. *Catal. Letters* **22**, 215–225 (1993).
129. Chelli, V. R. & Golder, A. K. PH dependent size control, formation mechanism and antimicrobial functionality of bio-inspired AgNPs. *RSC Adv.* **6**, 95483–95493 (2016).
130. Kosmulski, M. Surface Charging and Points of Zero Charge, Surfactant Science Series. 1064 (2009).
131. *Handbook of nanophysics Nanoparticles and Quantum Dots.* (Taylor & Francis, 2011).
132. Decker, E. L., Frank, B., Suo, Y. & Garoff, S. Physics of contact angle measurement. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **156**, 177–189 (1999).
133. Serpone, N. Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **104**, 1–12 (1997).

Capítulo octavo: Anexos

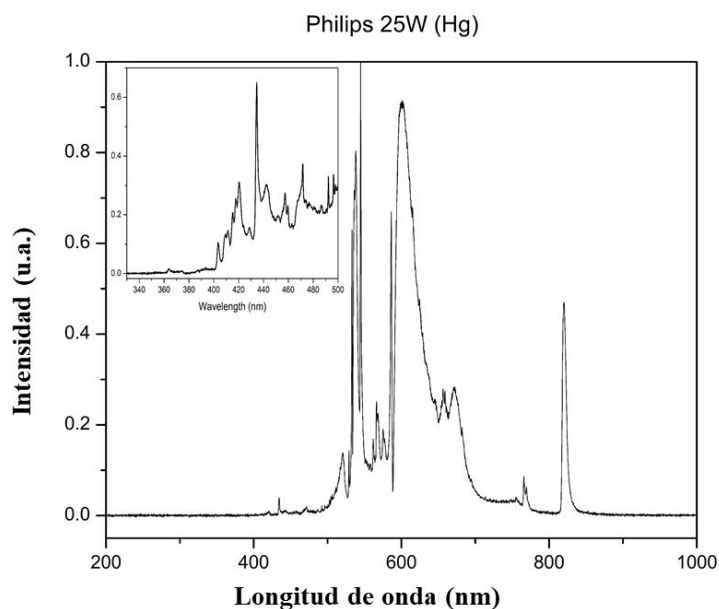


Figura 8.1. Espectro de radiación de la lámpara (luz UV-A/visible) empleada en las reacciones de fotocatalisis.

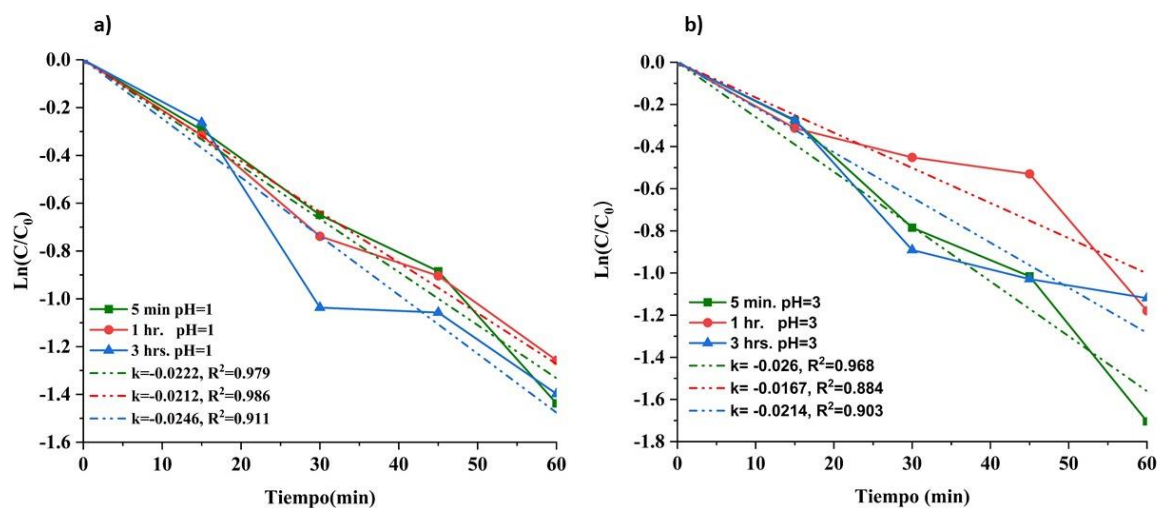


Figura 8.2. Cinéticas de degradación ajustadas a pseudo primer orden de las membranas modificadas con TiO₂ P25, a) variación de tiempo de inmersión con suspensiones a pH=1, b) variación de tiempo de inmersión con suspensiones a pH=3.

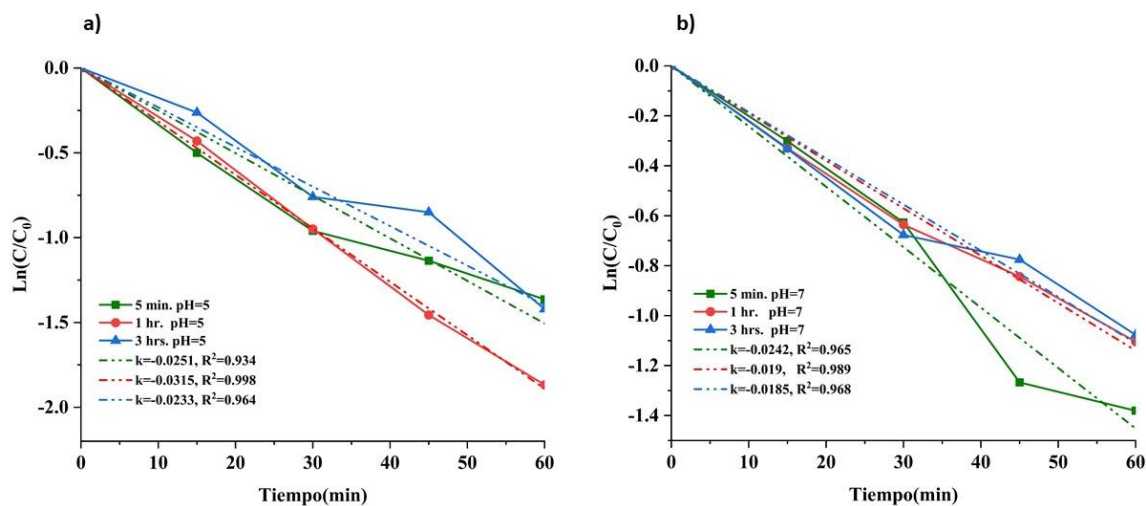


Figura 8.3. Cinéticas de degradación ajustadas a pseudo primer orden de las membranas modificadas con TiO₂ P25, a) variación de tiempo de inmersión con suspensiones a pH=5, b) variación de tiempo de inmersión con suspensiones a pH=7.

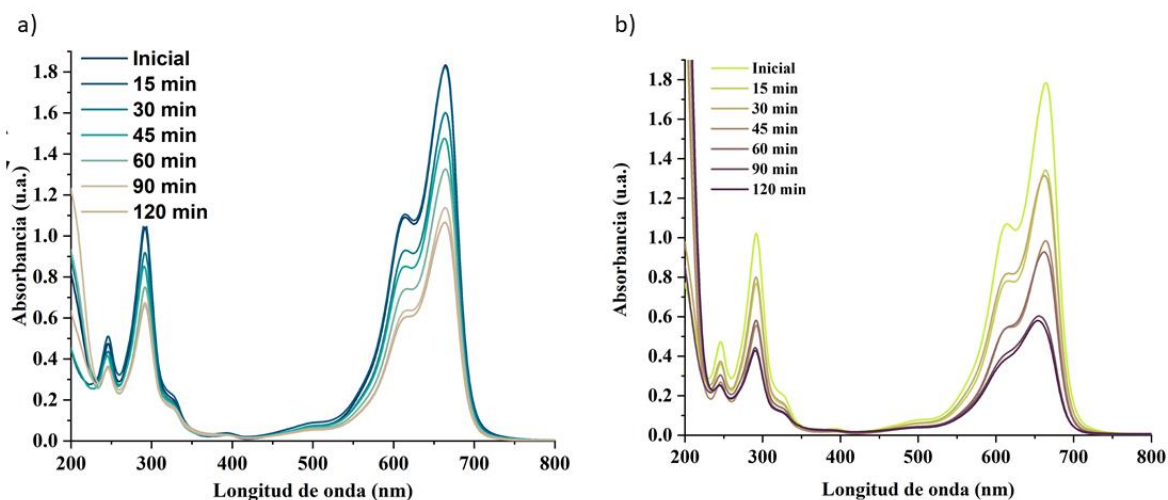


Figura 8.4. Espectros de absorbancia de a) degradación fotolítica de la molécula azul de metileno y b) degradación con la membrana PES prístina e irradiación (referencia) de la molécula azul de metileno.

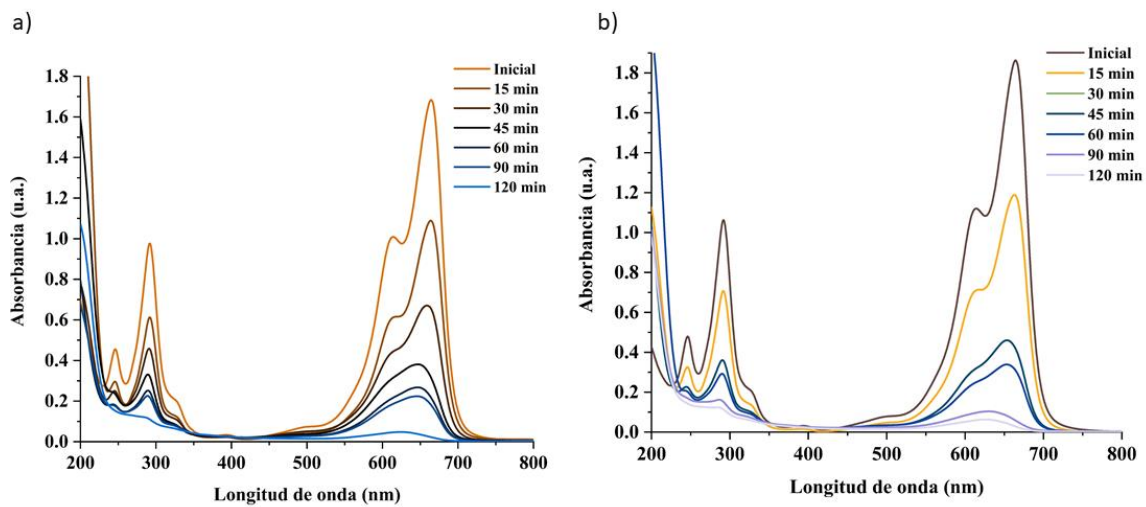


Figura 8.5. Espectros de absorbancia de a) degradación fotocatalítica empleando la membrana modificada con una suspensión de TiO_2 P25 a $\text{pH}=5$ de la molécula azul de metileno y b) degradación de la molécula azul de metileno empleando la membrana modificada con la heteroestructura $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ a $\text{pH}=3$.